N° d'ordre : A.O.8167

T H E S E

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Yves ELLINGER

ETUDE THEORIQUE DES RELATIONS ENTRE STRUCTURE ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DANS LES SERIES NITROXYDES ET CETYLE

Soutenue le 23 mars 1973, devant la Commission d'Examen

MM. M. SOUTIF — Président

G. BERTHIER
B. PULLMAN
A. RASSAT — Examinateurs

N° d'ordre : A.O.8167

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Yves ELLINGER

ETUDE THEORIQUE DES RELATIONS ENTRE STRUCTURE ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DANS LES SERIES NITROXYDES ET CETYLE

Soutenue le 23 mars 1973, devant la Commission d'Examen

MM. M. SOUTIF — Président

G. BERTHIER
B. PULLMAN
A. RASSAT
} Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534927_0041

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie

MM.	FAU René	Clinique neuro-psychatrique
	FELICI Noël	Electrostatique
	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et Physiologie végétale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Mlle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
MM.	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Seméiologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BULLEMER Bernhard	Physique
	HANO JUN-ICHI	Mathématiques Pures
	STEPHENS Michaël	Mathématiques Appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BEAUDOING André	Pédiatrie
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GERMAIN Jean Pierre	Mécanique
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Géographie
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	DE ROUGEMONT Jacques	Neurochirurgie
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction Mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique Générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mlle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
	BILLET Jean	Géographie
	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUVARD Maurice	Mécanique des Fluides
	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale

MM.	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Francis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Pures
	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
	LACOUME Jean-Louis	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique nucléaire
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du Solide
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du Solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mlle	PIERY Yvette	Biologie animale
MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RENAUD Maurice	Chimie
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean-Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées

MM.	VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
	SIDNEY STUARD	Mathématiques Pures
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mmes	BERIEL Hélène	Physiologie
	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

Fait le 30 Mai 1972

Je remercie Monsieur le Professeur M. SOUTIF, Président de l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence de ce Jury.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur B. PULLMAN qui m'a donné les meilleures conditions de travail dans son Laboratoire de l'Institut de Biologie Physico-Chimique et qui a bien voulu accepter de juger cette thèse.

Monsieur le Professeur A. RASSAT m'a accueilli dans son Laboratoire de Chimie Organique Physique du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble et m'a donné les moyens de réaliser cette étude. Il m'a fait profiter de sa profonde connaissance de la Chimie et son enseignement m'a fait comprendre, puis partager, une manière de concevoir les problèmes scientifiques. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Monsieur G. BERTHIER, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique a guidé ce travail en me faisant constamment bénéficier de sa grande expérience. J'ai trouvé en lui bien plus qu'un maître et je ne saurais trop lui exprimer ma profonde gratitude tant pour l'ensemble des connaissances théoriques qu'il m'a permis d'acquérir que pour les conseils et encouragements qu'il n'a cessé de me donner au cours de ces dernières années à Paris. Je tiens à associer à ces remerciements Madame J. SERRE qui m'a toujours réservé le meilleur accueil et m'a permis de réaliser une grande partie de ce travail dans son Laboratoire de l'Ecole Normale Supérieure de Jeunes Filles.

Je voudrais remercier ici mes camarades J. DOUADY et R. SUBRA pour leur précieuse collaboration et l'aide directe qu'ils m'ont apportée ainsi que pour le soutien sans réserve que j'ai trouvé auprès d'eux, en toutes circonstances.

Que Mesdemoiselles BICAIS et BOBILLIER qui ont réalisé la dactylographie de cette thèse et d'un premier manuscrit trouvent ici toute ma reconnaissance.

Je tiens à remercier également :

M. H. LEMAIRE pour l'influence importante qu'il a eu sur les objectifs initiaux de ce travail.

MM. Ph. MILLIE, B. LEVY et D.J. DAVID qui ont mis à ma disposition les programmes nécessaires au calcul non-empirique des radicaux libres et qui ont montré un intérêt constant pour cette étude.

MM. P. CLAVERIE, S. DINER et J.P. MALRIEU pour les nombreuses et profitables discussions que nous avons eues au sujet de la méthode PCILO.

MMme C. GIESSNER-PRETTRE, J. LANGLET et M.D. PIAZZOLA pour les fructueux échanges que nous avons eus ensemble.

Je ne saurais oublier :

- M. J. TERRIER et le personnel du Département d'Informatique du C.E.N. de Grenoble ainsi que
- le personnel du Centre Interdiscipline Régional de Calcul Electronique, particulièrement Mme CHENIER, MM. TAIEB et ROLLIN qui ont contribué, avec beaucoup d'amabilité et de patience, à la réalisation matérielle de ce travail.
- Mesdames et Mesdemoiselles les secrétaires du Laboratoire COP.

Enfin, tous ceux auprès desquels, à Paris ou à Grenoble, j'ai trouvé aide et sympathie.

SOMMAIRE

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE

TRAITEMENT PERTURBATIONNEL EN ORBITALES MOLECULAIRES LOCALISEES.

CHAPITRE I 12

METHODE PCILO POUR LES RADICAUX LIBRES TOTALEMENT LOCALISES.

I - Introduction 13
II - Hypothèses de base de la méthode PCILO 14
III - Application aux molécules simples H_2NO et H_2CO^- 23

CHAPITRE II 35

EXTENSION DE LA METHODE PCILO POUR LES RADICAUX LIBRES PARTIELLEMENT DELOCALISES.

I - Formulation théorique 36
II - Application aux radicaux aminoxyles et cétyles 47
III - Conclusion 54

DEUXIEME PARTIE

TRAITEMENT VARIATIONNEL DE LA CONFIGURATION FONDAMENTALE ET INTERACTION DE CONFIGURATION

CHAPITRE I 66

METHODE SCF ET INTERACTION DE CONFIGURATION POUR LES RADICAUX LIBRES

I - Introduction 67
II - Théorie du champ self-consistant pour les radicaux libres 67
III - Exploitation de la fonction d'onde - Méthode et modèles 76
IV - Constantes de couplage dans les systèmes radicalaires 87

CHAPITRE II 97

APPLICATION AUX MOLECULES SIMPLES H_2NO H_2CO^- H_2CNO

I - Introduction. Choix des bases atomiques 98
II - H_2NO : Le plus simple des radicaux aminoxyles 100
III - H_2CO^- : Le plus simple des radicaux cétyles 109
IV - H_2CNO : Le plus simple des radicaux iminoxyles 116
V - Comparaison des radicaux élémentaires. Conclusion. 124

CHAPITRE III 156

APPLICATION AUX MOLECULES SIMPLES COMME MODELES DES RADICAUX AMINOXYLES, CETYLES, IMINOXYLES

I - Groupements fonctionnels aminoxyle , cétyle et iminoxyle 157
II - Fonction d'onde et liaison chimique dans les aminoxyles, cétyles, iminoxyles en fonction de la géométrie 162
III - Observables d'origine électronique des aminoxyles, cétyles, iminoxyles en fonction de la géométrie 175

CHAPITRE IV 219

CONSTANTES DE COUPLAGE DANS LES MOLECULES SIMPLES COMME MODELES DES RADICAUX AMINOXYLES, CETYLES, IMINOXYLES.

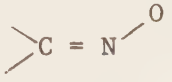
I - Introduction 220
II - Analyse structurale des constantes de couplage 220
III - Constantes de couplage des aminoxyles, cétyles, iminoxyles en fonction de la géométrie 224
A - Aminoxyles et cétyles 224
B - Iminoxyles 239
IV - Conclusion 250

CONCLUSION 304

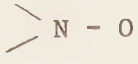
Appendice 1 : Construction des orbitales moléculaires du groupement radicalaire
Appendice 2 : Notions élémentaires sur la technique diagrammatique
Appendice 3 : Calcul diagrammatique des corrections à l'énergie
Appendice 4 : Bases d'orbitales gaussiennes et principe de la contraction moléculaire.

I N T R O D U C T I O N

Le nombre de radicaux libres organiques ayant une durée de vie suffisante pour que l'on puisse les étudier par les méthodes physico-chimiques traditionnelles est très limité. Ce sont d'une part, des molécules di ou tri-atomiques telles que NO et NO_2, d'autre part des radicaux stables de structure généralement très complexe et dont les nitroxydes constituent l'un des exemples les plus marquants. Parmi ces derniers on distingue habituellement deux types de radicaux selon que l'azote du groupement NO est relié au reste de la molécule par l'intermédiaire d'une liaison double ou de deux simples liaisons



type iminoxyle



type aminoxyle

Les radicaux chimiquement stables sont obtenus uniquement dans la série aminoxyle. Les études de rayons-X et de diffraction électronique effectuées ces dernières années ont permis de déterminer la structure d'un certain nombre d'entre eux. La figure que nous donnons ici résume le point actuel des connaissances dans ce domaine. Le phénomène le plus remarquable est la grande diversité des géométries observées ; en particulier l'angle de torsion du centre radicalaire est extrêmement variable d'un radical à l'autre.

Quant aux radicaux iminoxyles, leur structure n'est pas connue.

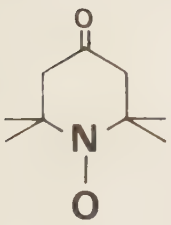
La question fondamentale qui se pose en série nitroxyde est donc celle de la géométrie au niveau du centre radicalaire

- pour quelles raisons cette géométrie est-elle aussi sensible aux modifications structurales du squelette moléculaire dans les aminoxyles ?

- quel comportement peut-on attendre des iminoxyles ?

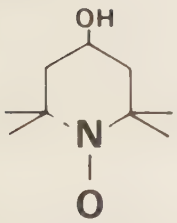
- quelles relations existe-t-il entre la conformation du centre radicalaire et les observables caractéristiques des nitroxydes ?

NITROXYDES DE STRUCTURE CONNUE



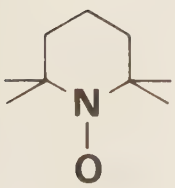
I

NO 1.276
CNC 123°5
α 0°



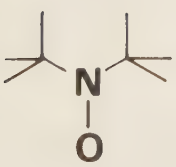
II

NO 1.291
CNC 125°4
α 15°8



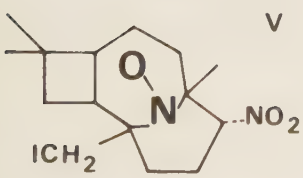
III

NO 1.296
CNC 125°5
α 19°4



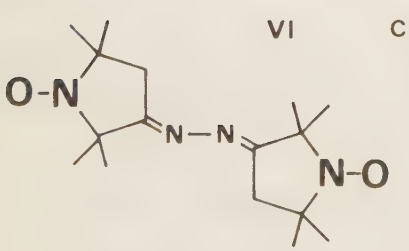
IV

NO 1.28
CNC 136°
α 0°



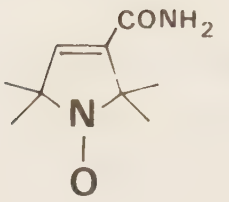
V

NO 1.308
CNC 121°
α 24°



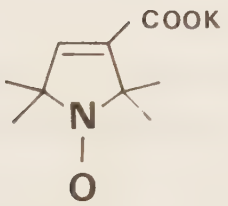
VI

NO 1.266
CNC 112°
α 0°



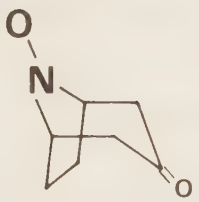
VII

NO 1.267
CNC 114°8
α 0°



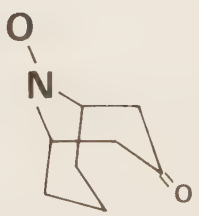
VIII

NO 1.27
CNC 114°5
α 0°



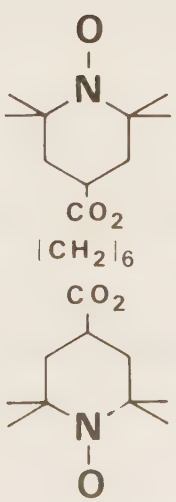
IX

NO 1.274
CNC 107°4
α 24°9



X

NO 1.289
CNC 114°2
α 30°1



XI

NO 1.278
CNC 123°9
α 18°2

La chimie théorique nous apparait comme une approche rationnelle de ces problèmes. En effet, elle permet de construire une représentation de la structure électronique des composés étudiés que l'on peut exploiter à une double fin :

- recalculer les différentes observables.

- interpréter, si possible, les résultats ainsi obtenus à l'aide des concepts physico-chimiques habituels, car il est au moins aussi utile de connaître l'origine du phénomène étudié que d'avoir des valeurs numériques satisfaisantes.

Nous allonstout d'abord chercher à résoudre la question de la géométrie des radicaux libres les plus simples :

H_2NO pour les aminoxyles que nous comparerons au radical cétyle isoélectronique H_2CO^-

H_2CNO pour les iminoxyles.

Nous considèrerons ensuite ces trois molécules comme des modèles afin d'étudier l'influence de la conformation du centre radicalaire sur les propriétés électroniques et la structure hyperfine des trois familles de radicaux aminoxyles, cétyles et iminoxyles.

Avant d'exposer en détail les différentes approches théoriques semi-empiriques ou non-empiriques envisagées, nous allons brièvement les replacer dans le contexte de la chimie quantique et de ses approximations fondamentales.

Rappel des approximations de base de la chimie théorique

La recherche de la fonction d'onde d'une molécule nécessite la résolution de l'équation de SCHRÖDINGER relative aux n électrons du système considéré :

$$\mathcal{H}\,\Psi = E\,\Psi \qquad (I-1)$$

Les fonctions Ψ sont des fonctions multiélectroniques englobant les n électrons par leur position et leur variable de spin. Elles sont fonctions propres de l'opérateur hamiltonien $\mathcal{H}$ du système pour des valeurs propres E qui fournissent l'énergie des niveaux stationnaires de l'ensemble des électrons.

Pour un système de N' noyaux M de charge Z_M et de n électrons ν ,

$$\mathcal{H} = \sum_{\nu=1}^{n} \left[-\frac{1}{2} \nabla_\nu^2 - \sum_{M=1}^{N'} \frac{Z_M}{r_{\nu M}} \right] + \sum_{\mu<\nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} + \sum_{L<M} \frac{Z_L Z_M}{r_{LM}} \qquad (I-2)$$

ou $-\frac{1}{2} \nabla_\nu^2$ est l'opérateur énergie cinétique de l'électron ν,

$-\frac{Z_M}{r_{\nu M}}$ représente l'attraction électrostatique de l'électron ν par le noyau M,

$\frac{1}{r_{\mu\nu}}$ représente la répulsion électrostatique des électrons μ et ν ,

$\frac{Z_L Z_M}{r_{LM}}$ représente la répulsion électrostatique des noyaux L et M.

Il est à remarquer que cet hamiltonien non relativiste ne fait pas intervenir le spin de l'électron et néglige donc les intéractions magnétiques du type dipolaire ou spin-orbite. Ceci est justifié par le fait que ces interactions sont 10^4 fois moins fortes que les interactions électriques et peuvent être considérées comme des perturbations sur les états définis par la résolution de (I-1).

La solution de ces problèmes à N corps n'est pas possible dans le cas général. Il est alors nécessaire d'effectuer un certain nombre d'approximations.

- Première approximation

Les noyaux, qui sont des particules de masses élevées, sont supposés fixes (hypothèse de BORN-OPPENHEIMER).

Le terme de répulsion électrostatique des noyaux devient alors une constante qu'il suffit de rajouter à l'énergie électronique calculée,

l'expression de l'hamiltonien se réduisant à

$$H_e = \sum_\nu \left[-\frac{1}{2} \nabla_\nu^2 - \sum_M \frac{Z_M}{r_{\nu M}} \right] + \sum_{\mu<\nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \qquad \text{(I-3)}$$

- Deuxième approximation

On suppose que les solutions de l'équation aux valeurs propres (I-1) peuvent être développées en série dans une base de fonctions Φ des mêmes variables d'espace et de spin que la fonction Ψ recherchée. L'approximation consiste à remplacer la base infinie de fonctions nécessaires au calcul exact des fonctions d'onde par un développement limité accessible au calcul numérique.

- Troisième approximation

On traite chaque fonction Φ_k comme une fonction de fonctions indépendantes ne faisant intervenir que les coordonnées d'espace et de spin d'un seul électron. Pour tenir compte de l'indiscernabilité des électrons et de leur caractère de Fermion on prend comme fonction Φ_k des produits antisymétrisés des fonctions monoélectroniques ou spin-orbitales φ_i. La représentation habituelle de Φ_k est le déterminant de Slater :

$$\Phi_{k(1,2,\ldots,n)} = \frac{1}{N} \left\| \varphi_1(1)\ \varphi_2(2), \ldots\ \varphi_n(n) \right\| \qquad \text{(I-4)}$$

avec

$$N = \sqrt{n!}$$

Les fonctions Φ_k sont également appelées configurations électroniques du système.

La fonction Ψ s'écrit maintenant sous la forme d'un développement limité

$$\Psi = \sum_k c_k \Phi_k \qquad \text{(I-5)}$$

et l'on va rechercher le jeu de coefficient c_k qui minimise l'énergie :

$$E = \frac{\sum_{k,l} c_k^* c_l \int \Phi_k^* H_e \Phi_l \, d\tau}{\sum_{k,l} c_k^* c_l \int \Phi_k^* \Phi_l \, d\tau} \qquad (I\text{-}6)$$

Ceci équivaut à la détermination de la plus petite valeur propre de la matrice d'éléments

$$H_e(kl) = \int \Phi_k^* H_e \Phi_l \, d\tau \qquad (I\text{-}7)$$

représentative de l'hamiltonien dans la base des fonctions Φ_k.

Cette valeur propre E_{min} qui caractérise l'état fondamental du système est le résultat d'une interaction entre les configurations Φ_k, ce qui corrige dans une certaine mesure l'approximation des particules indépendantes.

Dans le développement précédent, aucune hypothèse n'a été faite sur la nature des fonctions φ_i sur lesquelles sont construites les configurations électroniques Φ_k. Comme la détermination pratique de Ψ n'est possible que par une résolution numérique dans le cas des systèmes à plusieurs électrons, il est nécessaire de donner aux orbitales moléculaires φ_i une forme facilement exploitable pour le calcul.

- Quatrième approximation

On va supposer que les fonctions atomiques qui permettent de décrire les atomes isolés fournissent une bonne représentation des fonctions moléculaires au voisinage des noyaux. Ceci revient à considérer que la structure atomique n'est pas fondamentalement modifiée par l'incorporation de l'atome dans une molécule. On va donc représenter les orbitales moléculaires par des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques χ_p de forme analytique connue (hypothèse L.C.A.O.).

$$\varphi_i = \sum_p c_{pi} \chi_p \qquad (I\text{-}8)$$

A ce stade d'approximation il est possible de présenter les caractéristiques fondamentales des méthodes que nous avons utilisées pour le calcul des fonctions d'onde.

Dans une première étape, nous avons établi la matrice d'interaction de configuration (I-7) a partir d'un jeu de déterminants Φ_k convenablement choisis. Les orbitales moléculaires φ_i sont déterminées selon des critères plus physico-chimiques que mathématiques et définies sur les liaisons chimiques. A partir d'une configuration Φ_o décrivant la formule chimique du composé étudié nous avons développé la plus basse valeur propre et la fonction propre correspondante de la matrice d'interaction de configuration par un traitement de perturbation. Les différents termes énergétiques nécessaires au calcul ont été évalués de façon semi-empirique. L'exposé de cette méthode théorique et l'extension que nous en proposons pour les radicaux nitroxydes font l'objet de la première partie de ce mémoire.

Dans une seconde étape, nous nous sommes limités à l'étude d'une seule configuration Φ_o ce qui revient à prendre un modèle à particules indépendantes. Le meilleur déterminant de SLATER du point de vue énergétique est obtenue par la méthode dite du champ self-consistant.

Nous avons tenu compte ensuite de l'interaction de l'état fondamental avec les configurations monoexcitées caractéristiques des radicaux libres en utilisant comme précédemment un traitement de perturbation. C'est dans ce formalisme que nous avons effectué les calculs non-empiriques présentés dans la seconde partie de ce mémoire.

REFERENCES DE LA FIGURE

I a R.P. SHIBAEVA et L.O. ATOVMIAN
Zhurn. Strukturnoj. Chimi., (1970)

b D. BORDEAUX et J. LAJZEROWICZ-BONNETEAU
à paraître

II a J. LAJZEROWICZ-BONNETEAU
Acta Cryst., B24, 196 (1968)

b L.J. BERLINER
Acta Cryst., B26, 1198 (1970)

III D. BORDEAUX, A. CAPIOMONT et J. LAJZEROWICZ-BONNETEAU
C.R. Acad. Sci., sous presse

IV B. ANDERSEN et P. ANDERSEN
Acta Chem. Scand., 20, 2728 (1966)

V D. HAWLEY, G. FERGUSON et J.M. ROBERTSON
J. Chem. Soc., B, 1255 (2968)

VI B. CHION, A. CAPIOMONT et J. LAJZEROWICZ-BONNETEAU
Acta Cryst., B28, 618 (1972)

VII J.W. TURLEY et F.P. BOER
Acta Cryst., B28, 1641 (1972)

VIII G. KRUGER et J. BOEYENS
Acta Cryst., B26, 668 (1970)

IX A. CAPIOMONT et J. LAJZEROWICZ-BONNETEAU
à paraître

X A. CAPIOMONT, B. CHION et J. LAJZEROWICZ-BONNETEAU
Acta Cryst., B27 322 (1971)

XI A. CAPIOMONT et J. LAJZEROWICZ-BONNETEAU
Acta Cryst., B28, 2298 (1972)

Nous tenons à exprimer nos plus vifs remerciements à Madame J. LAJZEROWICZ et ses collaborateurs pour la communication de nombreux résultats avant publication.

PREMIERE PARTIE

TRAITEMENT PERTURBATIONNEL

EN ORBITALES MOLECULAIRES LOCALISEES

C H A P I T R E - I

METHODE PCILO POUR LES RADICAUX LIBRES

TOTALEMENT LOCALISES

Dans ce chapitre, nous rappelons d'abord les principes fondamentaux qui sont à la base de la méthode PCILO. Nous montrons ensuite que l'algorithme original ne s'applique pas au calcul de l'énergie de composés possédant un électron libre partagé par plusieurs atomes comme c'est le cas des nitroxydes et des cétyles.

I - INTRODUCTION

L'étude de la conformation des molécules est l'un des objectifs habituels des calculs de chimie théorique. Ces traitements sont effectués généralement selon un processus variationnel dans le formalisme de la méthode HARTREE-FOCK. La fonction d'onde obtenue est construite sur des orbirales moléculaires délocalisées sur l'ensemble du système. Pour retrouver la notion de liaison chimique il est alors nécessaire de faire appel à une technique de localisation des orbitales (1,2,3). Celle-ci transforme les orbitales canoniques en orbitales localisées sur les liaisons de la molécule tout en conservant l'invariance du déterminant SCF.

La fonction d'onde SCF n'est pas un but en soi mais un intermédiaire dans la recherche d'une valeur de l'énergie la plus proche possible de l'énergie exacte. Elle ne constitue pas une étape indispensable. Une fonction d'onde construite de façon à représenter la formule chimique de la molécule peut donc raisonnablement être prise comme approximation d'ordre zéro pour décrire l'état fondamental du système étudié. Il suffit ensuite d'améliorer cette fonction en tenant compte de son interaction avec des configurations excitées convenablement choisies.

Ces considérations sont à l'origine d'une méthode théorique basée sur un traitement de perturbation utilisant des orbitales moléculaires localisées. Cette méthode, connue sous le nom de PCILO (Perturbative Configuration Interaction using Localized Orbitals (4 , 5 , 6) est largement utilisée dans les études conformationnelles de composés d'intérêt biologique (7 , 8 , 9 ,10). Elle a été récemment appliquée avec succès aux radicaux dont l'électron libre est complètement localisé (11).

Elle présente essentiellement deux avantages :

- Sur le plan conceptuel, elle permet de répartir les différentes contributions aux grandeurs calculées en termes correspondant à des interactions de liaisons bien spécifiées.

- Sur le plan du calcul proprement dit, elle donne des énergies plus basses que la méthode SCF au même stade d'approximation avec un temps de calcul beaucoup plus court.

Cette méthode semble donc bien adaptée à l'étude des radicaux libres faisant l'objet de ce travail.

II - HYPOTHESES DE BASE DE LA METHODE PCILO

A - DEFINITION DE LA SERIE DE PERTURBATION

Le problème consiste à rechercher une solution approchée de l'équation aux valeurs propres

$$H_e \Psi = E \Psi \qquad (I-1)$$

ou H_e est l'hamiltonien électronique total du système étudié.

On va supposer qu'il est possible de construire une base de configurations Φ_I, fonctions propres d'un hamiltonien approché H_o, et dont l'une d'elles Φ_0 peut être considérée comme une bonne approximation de l'état fondamental du système. L'hamiltonien H_o est défini par son spectre de valeurs propres, ce qui s'écrit en utilisant la notation de DIRAC :

$$H_o = \sum_I E_I \, |I><I| \qquad (I-2)$$

Il est choisi tel que

$$V = H_e - H_o \qquad (I-3)$$

puisse être traité comme une perturbation.

On peut maintenant écrire

$$[H_o+\lambda V]\Psi = E\ \Psi \qquad (I-4)$$

et l'on va exprimer Ψ et E sous la forme d'un double développement en série, identifié selon les puissances n du paramètre λ

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n\ \Psi^{(n)}$$

$$E = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n\ E^{(n)} \qquad (I-5)$$

où $\Psi^{(n)}$ est la correction d'ordre n à la fonction et $E^{(n)}$ la correction de même ordre à l'énergie.

Pour le calcul des différentes corrections on utilise les formules qui permettent de passer de l'ordre n-1 à l'ordre n dans la série de perturbation RAYLEIGH-SCHRODINGER avec la convention

$$\langle 0|\Psi^{(n)}\rangle = 0 \qquad (I-6)$$

à tout ordre de perturbation.

- La correction d'ordre n à la fonction due à l'opérateur de perturbation électronique est

$$\Psi^{(n)} = \frac{Q_o}{a}\left[V|\Psi^{(n-1)}\rangle - \sum_{k=1}^{n} E^{(k)}|\Psi^{(n-k)}\rangle\right] \qquad (I-7)$$

où $\Psi^{(o)} = |0\rangle$ est l'état non perturbé d'énergie $E_0 = \langle 0|H_o|0\rangle$ que l'on cherche à améliorer et

$$\frac{Q_o}{a} = \sum_{I\neq 0} \frac{|I\rangle\langle I|}{E_0 - E_I}$$

l'opérateur résolvante réduite où $E_I = \langle I|H_o|I\rangle$.

- La correction d'ordre n à l'énergie est donnée par

$$E^{(n)} = \langle 0|V|\Psi^{(n-1)}\rangle \qquad \text{(I-8)}$$

En limitant le traitement de perturbation au 3ème ordre en énergie on obtient les relations suivantes :

- Expression de la fonction d'onde après perturbation

$$\begin{aligned}
\Psi^{(0)} &= |0\rangle \\
\Psi^{(1)} &= \frac{Q_o}{a} V|0\rangle \\
\Psi^{(2)} &= \frac{Q_o}{a} V \frac{Q_o}{a} V|0\rangle \\
\Psi^{(3)} &= \frac{Q_o}{a} V \frac{Q_o}{a} V \frac{Q_o}{a} V|0\rangle - \frac{Q_o}{a} E^{(2)}|\Psi^{(1)}\rangle
\end{aligned} \qquad \text{(I-9)}$$

d'où

$$\Psi = |0\rangle + \frac{Q_o}{a} V|0\rangle + \frac{Q_o}{a} V \frac{Q_o}{a} V|0\rangle + \frac{Q_o}{a} V \frac{Q_o}{a} V \frac{Q_o}{a} V|0\rangle - \frac{Q_o}{a} E^{(2)}|\Psi^{(1)}\rangle$$

- Expression de l'énergie électronique après perturbation

$$\begin{aligned}
E^{(0)} &= \langle 0|H_o|0\rangle + A \\
E^{(1)} &= \langle 0|V|0\rangle \\
E^{(2)} &= \langle 0|V \frac{Q_o}{a} V|0\rangle \\
E^{(3)} &= \langle 0|V \frac{Q_o}{a} V \frac{Q_o}{a} V|0\rangle - E^{(1)}\langle\Psi^{(1)}|\Psi^{(1)}\rangle
\end{aligned} \qquad \text{(I-10)}$$

d'où

$$E = \sum_{i=0}^{3} E^{(i)}$$

La répulsion électrostatique des noyaux A est introduite dans l'énergie d'ordre zéro.

B - CHOIX D'UN HAMILTONIEN APPROCHE

L'hamiltonien total exact d'un système radicalaire de 2n+1 électrons s'écrit :

$$H_e = \sum_{\nu}^{2n+1} (h(\nu) + \sum_{\mu<\nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}}) + A \qquad (I\text{-}11)$$

où

$$h(\nu) = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_M \frac{Z_M}{r_{\nu M}} \qquad (I\text{-}12)$$

est l'opérateur monoélectronique représentant l'énergie cinétique et potentielle de l'électron ν ; l'opérateur $1/r_{\mu\nu}$ traduit la répulsion électronique et

$$A = \sum_{L<M} \frac{Z_L Z_M}{r_{LM}} \qquad (I\text{-}13)$$

l'énergie de répulsion nucléaire.

L'emploi des techniques diagrammatiques (12,13,14) qui conduit à des simplifications importantes dans le calcul des éléments de matrice nécessaires au traitement de perturbation impose le choix d'un hamiltonien approché qui soit somme d'hamiltoniens monoélectroniques. Parmi les diverses expressions possibles on va prendre comme définition de H_o celle qui a été proposée par MOLLER et PLESSET (15) et qui est couramment utilisée dans les études des problèmes à N corps :

$$H_o = \sum_I \langle I|H_{HF}|I\rangle . |I\rangle\langle I| \qquad (I\text{-}14)$$

où

$$H_{HF} = \sum_{\nu=1}^{2n+1} H(\nu)$$

est l'hamiltonien de HARTREE-FOCK du système avec

$$H(\nu) = h(\nu) + \sum_{k=1}^{2n+1} (J_k(\nu) - K_k(\nu)) \qquad (I-15)$$

opérateur monoélectronique introduisant dans $h(\nu)$ l'énergie cinétique et potentielle de l'électron ν (I-12) ainsi que le potentiel moyen crée par les autres électrons, par l'intermédiaire des opérateurs de Coulomb et d'échange J_k et K_k. La sommation porte sur les spin-orbitales φ_k occupées qui ont été choisies pour construire le déterminant de SLATER Φ_0 décrivant la configuration fondamentale :

$$\Phi_0 = \frac{1}{N} \| 1(1)\ \bar{2}(2)\ \ldots\ k(\nu)\ \ldots\ u(2n+1) \|$$

avec

$$N = \sqrt{(2n+1)!}$$

Dans l'expression des opérateurs de Coulomb et d'échange associés à la spin-orbitale φ_k

$$J_k(\nu).f(\nu) = \left[\int \varphi_k^*(\mu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi_k(\mu)\ dv_\mu \right] f(\nu)$$

$$K_k(\nu).f(\nu) = \left[\int \varphi_k^*(\mu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} f(\mu)\ dv_\mu \right] \varphi_k(\nu)$$

la fonction $f(\nu)$ est une fonction monoélectronique arbitraire de l'électron ν. Dans ces conditions, on peut toujours définir une énergie monoélectronique calculée comme valeur moyenne de l'hamiltonien HARTREE-FOCK pour une spin-orbitale quelconque affectée à l'électron μ. En particulier, pour une fonction φ_k occupée dans l'état fondamental on a

$$e_k = \langle k(\nu) | H(\nu) | k(\nu) \rangle$$

Si l'on suppose les spin-orbitales orthogonales, la configuration Φ_0 est alors solution de H_{HF} pour l'énergie

$$E_0 = \sum_{k=1}^{2n+1} e_k \qquad (I-16)$$

Les configurations Φ_I excitées s'obtiennent en remplaçant dans le déterminant Φ_0 initial une ou plusieurs spin-orbitales φ_i d'énergie e_i par des fonctions

virtuelles φ_{j*} d'énergie e_{j*} supérieures aux énergies des orbitales occupées. La différence d'énergie entre l'état fondamental et la configuration Φ_I s'exprime alors sous la forme d'une différence d'énergies orbitales.

$$E_0 - E_I = \sum_i e_i - \sum_{j*} e_{j*} \qquad (I-17)$$

Le formalisme ainsi développé permet d'utiliser une technique diagrammatique pour calculer toutes les contributions à l'énergie aux différents ordres de perturbation en appliquant le théorème des diagrammes liés (Linked Cluster Theorem (13)). Cette technique permet en outre de calculer la série de perturbation à l'infini pour les termes d'intéractions biélectroniques à l'intérieur d'une même configuration. Leur sommation infinie revient à définir à postériori l'hamiltonien approché suivant le modèle d'EPSTEIN (16) et NESBET (17), c'est-à-dire comme ayant les mêmes éléments diagonaux que l'hamiltonien total exact H_e par rapport à la base choisie.

$$H'_o = \sum_I \langle I|H_e|I\rangle . |I\rangle\langle I| \qquad (I-18)$$

Cette nouvelle définition entraîne l'annulation des éléments de matrice $\langle I|V'|I\rangle$. En particulier, on a $\langle O|V'|O\rangle = 0$ ce qui signifie qu'il n'existe pas de correction à l'énergie du premier ordre (I-10) dans ce formalisme. La perturbation V' est devenue la partie non-diagonale de H_e

$$\begin{aligned} \langle I|V'|J\rangle &= \langle I|H_e - H'_o|J\rangle \\ &= \langle I|H_e|J\rangle(1-\delta_{IJ}) \end{aligned} \qquad (I-19)$$

et l'on voit que

$$V' = V - \sum_I \langle I|V|I\rangle . |I\rangle\langle I| \qquad (I-20)$$

puisque

$$H_e = H'_o + V' = H_o + V \qquad (I-21)$$

Un tel partage évite d'expliciter H_o et V. Il permet de prendre comme hamiltonien d'ordre zéro un hamiltonien approximatif.

Les éléments de matrice qui apparaissent au numérateur dans les formules de perturbation ne sont pas modifiés. Les seuls changements concernent les différences d'énergies qui ne sont plus égales à des différences d'énergies orbitables mais d'énergies électroniques exactes.

$$E_0 - E_I = \langle 0|H_e|0\rangle - \langle I|H_e|I\rangle \qquad (I\text{-}22)$$

Dans le cas présent, la base des Φ_I est une base de configurations qui n'est pas fonction propre de l'opérateur de spin total S^2 du système, mais il a été montré en fait (18) que l'énergie est inchangée à l'ordre n de perturbation et que la fonction ne diffère d'une fonction propre de S^2 que par des termes d'ordre supérieur.

C - MISE EN OEUVRE DU CALCUL

Dans la méthode PCILO où l'on part de la formule chimique du composé que l'on suppose être une bonne approximation de l'état fondamental, le déterminant Φ_0 est construit sur des orbitales moléculaires localisées suivant les liaisons et les doublets libres de la molécule.

Pour une liaison chimique donnée on va définir deux orbitales moléculaires

- une orbitale liante

$$i = c_i h_1 + d_i h_2$$

combinaison linéaire de deux orbitales atomiques hybrides h_1 et h_2 pointant l'une vers l'autre

- une orbitale antiliante

$$i^* = c_i^! h_1 - d_i^! h_2$$

où les coefficients satisfont aux conditions d'orthonormalité et déterminent la polarité de la liaison. En ce qui concerne les paires libres et l'orbitale contenant l'électron non-apparié, l'orbitale moléculaire se réduit à une orbitale atomique hybride et n'a pas d'antiliante. Dans le cadre de ce travail, les orbitales hybrides sont déterminées par la méthode de DEL RE (19) selon un critère de recouvrement maximum local.

Une orbitale moléculaire peut être occupée par deux électrons de spin opposé et fournit donc deux spin-orbitales i (spin α)et $\bar{i}$ (spin β). Les énergies monoélectroniques correspondantes sont obtenues comme valeur moyenne de l'opérateur de FOCK

$$F^{\alpha} = h + \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq u}}^{n} (2J_j - K_j) + J_u - K_u \qquad (I-23)$$

pour les spin-orbitales α ,et

$$F^{\beta} = h + \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq u}}^{n} (2J_j - K_j) + J_u \qquad (I-24)$$

pour les spin-orbitales β .

Le déterminant fondamental Φ_0 s'écrit

$$\Phi_0 = \frac{1}{N} \| 1(1)\ \bar{1}(2)\ \ldots\ i(m)\ \bar{i}(m+1)\ \ldots\ u(2n+1) \|$$

La base de perturbation s'obtient en remplaçant une ou plusieurs spin-orbitales occupées dans Φ_0 par le même nombre de spin-orbitales antilianteso u "virtuelles", la substitution se faisant entre spin-orbitales de même fonction de spin et occupées par le même électron.

Le calcul est ensuite développé dans le cadre des approximations de la méthode CNDO II (20). L'hypothèse du recouvrement différentiel nul (Zero Differential Overlap) assure l'orthogonalité de la base des orbitales moléculaires

et simplifie de façon considérable l'évaluation des intégrales moléculaires nécessaires au développement de la série de perturbation.

- Les orbitales de liaison s'écrivent maintenant

$$i = c_i h_1 + d_i h_2$$
$$i^* = -d_i h_1 + c_i h_2 \qquad \text{(I-25)}$$

- Les intégrales atomiques biélectroniques se réduisent à

$$\langle pq|rs\rangle \delta_{pr}\ \delta_{qs}$$

ce qui revient à poser égales à zéro toutes les intégrales hybrides $\langle pp|pq\rangle$ et d'échange $\langle pq|pq\rangle$ et toutes les intégrales tri et quadricentriques. Par voie de conséquence, les seules intégrales moléculaires biélectroniques non nulles seront du type

$$\langle i'j'|i''j''\rangle \text{ avec } \begin{matrix} i',i'' = i \text{ ou } i^* \\ j',j'' = j \text{ ou } j^* \end{matrix}$$

Elles sont obtenues à partir d'intégrales biélectroniques γ_{MM} et γ_{ML} caractéristiques de l'atome M et du couple ML.

Ces quantités sont calculées à partir d'orbitales atomiques du type s ; autrement dit, on pose :

$$\gamma_{MM} = \langle s_M s_M | s_M s_M \rangle$$

$$\gamma_{ML} = \langle s_M s_L | s_M s_L \rangle$$

- Les intégrales monoélectroniques $\langle i|h|j\rangle$ sont évaluées à partir des intégrales atomiques

$$\langle p|h|p\rangle = \frac{1}{2}(I_p+A_p)-(Z_M-\frac{1}{2})\gamma_{MM}- \sum_{L\neq M} Z_L\gamma_{ML}$$

où I_p et A_p sont les potentiels d'ionisation et électroaffinité d'un électron dans l'orbitale p de l'atome M de charge effective Z_M.

$$\langle p|h|q\rangle = 0 \qquad \text{si } p,q \in M$$

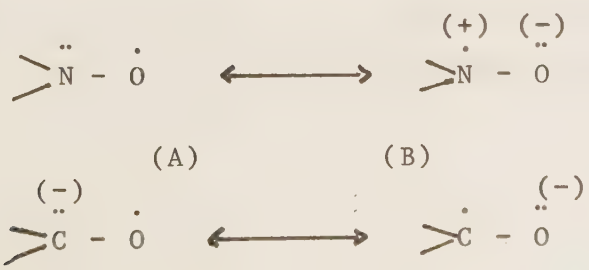
$$\langle p|h|q\rangle = \frac{1}{2}(\beta_M^0+\beta_L^0)S_{pq} \qquad \text{si } p \in M,\ q \in L$$

où β_M^0 et β_L^0 sont les paramètres de coeur des atomes M et L dans la méthodes CNDO II et S_{pq} l'intégrale de recouvrement entre les orbitales atomiques p et q.

III - APPLICATION AUX MOLECULES SIMPLES H_2NO ET H_2CO^-

A - REPRESENTATION TOTALEMENT LOCALISEE DES AMINOXYLES ET DES CETYLES

Dans les aminoxyles et les cétyles, l'électron non-apparié peut être affecté à priori à l'un ou l'autre des deux atomes qui constituent le centre radicalaire. On représente habituellement ceci par une résonnance entre des formules limites.



Il existe donc deux possibilités totalement localisées pour décrire ce type de composés.

- Une structure (A) dans laquelle on attribue un doublet libre p_X occupé par deux électrons à l'atome central X et une orbitale atomique p_O simplement occupée à l'atome d'oxygène.

$$\Phi_A = \frac{1}{N} \| \ldots i \bar{i} \ldots p_X \bar{p}_X p_O \|$$

- Une structure (B) dans laquelle l'électron non-apparié est dans une orbitale atomique p_X de l'atome central, les deux autres électrons étant localisés dans un doublet libre p_O de l'oxygène.

$$\Phi_B = \frac{1}{N} \| \ldots i \bar{i} \ldots p_O \bar{p}_O p_X \|$$

La meilleure approximation de l'état fondamental du système, dans la représentation à un seul déterminant totalement localisé, est celle de ces deux structures qui possède la plus basse énergie. L'autre forme doit être considérée comme un état monoexcité provenant du transfert de l'électron de spin β de la paire libre doublement occupée vers l'orbitale atomique simplement occupée.

L'énergie du déterminant totalement localisé construit sur n orbitales doublement occupéeset une orbitale u simplement occupée est donnée par :

$$E^{(o)} = \sum_{i \neq u}^{n} 2I_i + I_u + \sum_{i \neq u}^{n} \sum_{j \neq u}^{n} (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{i \neq u}^{n} (2J_{iu} - K_{iu}) \qquad (I\text{-}26)$$

ou

$I_i = \langle i | h | i \rangle$ est l'élément diagonal de l'hamiltonien de coeur (énergie cinétique et attraction nucléaire (I-12)).

Cette énergie s'exprime en fonction des énergies orbitales calculées comme valeurs moyennes de l'opérateur de FOCK relatif aux spin-orbitales α (I-23) et aux spin-orbitales β (I-24) du système.

Compte tenu des hypothèses (20) sur les intégrales biélectroniques, les spin-orbitales α et β associées à une même fonction localisée ont la même énergie

$$e_i = e_{\bar{i}} = I_i + \sum_{j\neq u}^{n} 2J_{ij} - J_{ii} + J_{iu} \qquad \text{(I-27)}$$

$$e_{i*} = e_{\bar{i}*} = I_{i*} + \sum_{j\neq u}^{n} 2J_{ji*} - K_{ii*} + J_{ui*} \qquad \text{(I-28)}$$

à l'exception des spin-orbitales impliquant l'électron non-apparié

$$e_u = I_u + \sum_{j\neq u}^{n} 2J_{iu} \qquad \text{(I-29)}$$

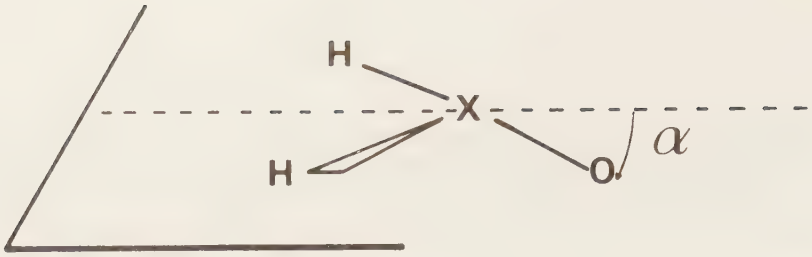
$$e_{\bar{u}} = I_u + \sum_{j\neq u}^{n} 2J_{ju} + J_{uu} \qquad \text{(I-30)}$$

L'énergie totale s'écrit dans ces conditions

$$E^{(o)} = \sum_{i\neq u}^{n} (I_i + e_i) + \frac{1}{2}(I_u + e_u) \qquad \text{(I-31)}$$

B - RESULTATS ET DISCUSSION

Le tableau I.1 rassemble les énergies des structures localisées $E^{(o)}$, relatives aux deux premiers termes de la série des radicaux étudiés, en fonction de l'angle de torsion α de la liaison X-O hors du plan des deux liaisons X-H.



Ce tableau montre les résultats suivants :

Pour H_2NO, la configuration de type (A) où l'électron non-apparié est porté par l'oxygène est la plus stable quelle que soit la torsion du radical et apparaît comme la meilleure représentation totalement localisée des nitroxydes ; l'autre structure limite (B) doit être considérée comme une configuration monoexcitée ($\bar{p}_X \rightarrow \bar{p}_O$).

Pour le radical anion H_2CO^-, la configuration la plus stable dépend de l'angle de torsion du centre radicalaire. Pour un radical plan ou faiblement pyramidal, la structure limite (B) où l'électron non-apparié est localisé sur l'atome central de carbone est la structure de plus basse énergie, par contre au delà d'une torsion de 30° c'est la structure (A) qui est la plus stable.Autrement dit, l'état fondamental dans la conformation plane devient un état excité dans la conformation pyramidale et réciproquement.

1) Correction du 1er ordre à la fonction

La correction du 1er ordre à la fonction Φ_0 due à l'intéraction avec la configuration Φ_I monoexcitée

$$|\Psi^{(1)}> = C_I \; |I>$$

avec

$$C_I = \frac{<0|V'|I>}{E_0 - E_I}$$

montre de façon encore plus évidente (tableau I.1) que le calcul de perturbation à partir d'une fonction d'ordre zéro totalement localisée ne présente aucune signification pour cette catégorie de composés. En effet, bien que la différence d'énergie entre les deux structures limites soit de 10 eV environ pour le radical H_2NO,la contribution de la configuration monoexcitée à la fonction d'ordre un est trop importante pour être traitée

comme une perturbation. Quant au radical H_2CO^-, la différence d'énergie entre les deux structures limites est inférieure à 0.5 eV quel que soit l'angle de torsion, ce qui conduit à une dégénérescence accidentelle et interdit de ce fait tout traitement de perturbation dans le formalisme proposé.

2) Expression de la différence d'énergie entre les deux structures limites.

Les configurations (A) et (B) étant construites sur les mêmes fonctions d'espace, leur différence d'énergie

$$E_B^{(o)} - E_A^{(o)} = I_{p_O} - I_{p_X} + \sum_{i \neq p_X, p_O} 2(J_{ip_O} - J_{ip_X}) - J_{p_X p_X} + J_{p_O p_O}$$

peut s'exprimer à l'aide de leurs énergies orbitales respectives. Il faut tenir compte alors du fait que l'énergie associée à une même orbitale est différente dans les deux configurations puisqu'elle est calculée comme valeur moyenne de deux opérateurs différents. Pour les orbitales doublement occupées on a

$$e_i^A = I_i + \sum_{j \neq p_X, p_O} 2J_{ij} + 2J_{ip_X} + J_{ip_O}$$

$$e_i^B = I_i + \sum_{j \neq p_X, p_O} 2J_{ij} + 2J_{ip_O} + J_{ip_X}$$

et selon la répartition des trois électrons entre l'atome central et l'oxygène on obtient les expressions

$$e^{A}_{p_X} = I_{p_X} + \sum_{j \neq p_X, p_O} 2J_{jp_X} + J_{p_X p_X'} + J_{p_O p_X}$$

$$e^{B}_{p_X} = I_{p_X} + \sum_{j \neq p_X, p_O} 2J_{jp_X} + 2J_{p_O p_X}$$

$$e^{A}_{p_O} = I_{p_O} + \sum_{j \neq p_X, p_O} 2J_{jp_O} + 2J_{p_O p_X}$$

$$e^{B}_{p_O} = I_{p_O} + \sum_{j \neq p_X, p_O} 2J_{jp_O} + J_{p_O p_O} + J_{p_O p_X}$$

Dans ces conditions, l'écart énergétique entre les deux structures limites s'écrit

$$\Delta E = \left| e^{H_2 \dot{X}-\ddot{O}}_{p_O} - e^{H_2 \ddot{X}-\dot{O}}_{p_X} \right|$$

Autrement dit, la structure la plus stable est celle dans laquelle la paire d'électrons possède l'énergie électronique la plus basse conformément à l'écriture chimique habituelle.

Les énergies orbitales sont données dans le tableau I.2 ainsi que les intégrales coulombiennes relatives au centre radicalaire.

Dans le radical H_2NO plan, la différence d'énergie entre les deux configurations est de 8 eV en faveur de celle où la paire d'électrons est portée par l'atome central d'azote. La torsion du centre radicalaire augmente le caractère hybride de l'orbitale ce qui ne fait qu'accroître la différence d'énergie.

Dans le radical H_2CO^- plan, la paire d'électrons possède une énergie légèrement plus basse (0.3 eV) lorsqu'elle est portée par l'oxygène. Au cours de la torsion, cette énergie demeure inchangée. L'énergie de la paire électronique portée par le carbone est par contre stabilisée car l'orbitale acquiert un caractère s croissant ce qui conduit au renversement des niveaux énergétiques (figure I-1).

3) Conclusion

Cet exemple illustre bien le danger des formules limites pour la description des radicaux libres lorsque l'électron non-apparié peut être affecté à plusieurs atomes. Pour traiter les nitroxydes et les cétyles, tout en conservant une représentation à un seul déterminant, il faut donc nécessairement tenir compte de l'intéraction entre les structures (A) et (B) dans la construction des orbitales moléculaires du groupement radicalaire.

Tableau I-1 : Energie totale (eV.) des structures limites totalement localisées

$\alpha = 0°$	E_0	-846.04935	-854.05781	-718.25040	-717.92418
	C_I	- 0.54923	0.54923	17.448	-17.448
$\alpha = 10°$	E_0	-846.01975	-854.06343	-718.22393	-717.92668
	C_I	-0.54539	0.54539	19.090	-19.090
$\alpha = 20°$	E_0	-845.92901	-854.07526	-718.14229	-717.92929
	C_I	-0.53439	0.53439	26.403	-26.403
$\alpha = 30°$	E_0	-845.77108	-854.07893	-717.99911	-717.91867
	C_I	-0.51753	0.51753	68.915	-68.915
$\alpha = 35°$	E_0	-845.66391	-854.07090	-717.90116	-717.90195
	C_I	-0.50748	0.50748	-6963.0	6963.0
$\alpha = 40°$	E_0	-845.53573	-854.05177	-717.78331	-717.83765
	C_I	-0.49665	0.49665	-60.379	60.379
$\alpha = 50°$	E_0	-845.21016	-853.96516	-717.48127	-717.73120
	C_I	-0.47373	0.47373	-18.612	18.612
Données géométriques		NO = 1.27 Å NH = 1.00 Å HNH = 120°	oxygène sp_2	CO = 1.21 Å CH = 1.12 Å HCH = 120°	oxygène sp_2

TABLEAU I-2 : Energies orbitales (eV.) des structures limites totalement localisées

			$>\dot{N}-\ddot{O}$	$>\ddot{N}-\dot{O}$	$>\dot{C}-\ddot{O}$	$>\ddot{C}-\dot{O}$
$\alpha = 0°$	e_{p_O}	α	-8.905	-20.356	2.134	-9.127
		β	-8.905	2.133	2.134	13.362
	e_{p_X}	α	-25.151	-16.913	-2.375	2.460
		β	-5.874	-16.913	13.688	2.460
$\alpha = 10°$	e_{p_O}	α	-8.905	-20.356	2.134	-9.127
		β	-8.905	2.133	2.134	13.362
	e_{p_X}	α	-25.187	-16.949	-2.404	2.431
		β	-5.910	-16.949	13.659	2.431
$\alpha = 20°$	e_{p_O}	α	-8.905	-20.356	2.134	-9.127
		β	-8.905	2.133	2.134	13.362
	e_{p_X}	α	-25.289	-17.051	-2.489	2.347
		β	-6.012	-17.051	13.574	2.347
$\alpha = 30°$	e_{p_O}	α	-8.905	-20.356	2.134	-9.127
		β	-8.905	2.133	2.134	13.362
	e_{p_X}	α	-25.451	-17.213	-2.621	2.214
		β	-6.174	-17.213	13.442	2.214
$\alpha = 35°$	e_{p_O}	α	-8.905	-20.356	2.134	-9.127
		β	-8.905	2.133	2.134	13.362
	e_{p_X}	α	-25.550	-17.312	-2.702	2.133
		β	-6.273	-17.312	13.361	2.133
$\alpha = 40°$	e_{p_O}	α	-8.905	-20.356	2.134	-9.127
		β	-8.905	2.133	2.134	13.362
	e_{p_X}	α	-25.659	-17.421	-2.792	2.080
		β	-6.382	-17.421	13.271	2.080
$\alpha = 50°$	e_{p_O}	α	-8.905	-20.356	2.134	-9.127
		β	-8.905	2.133	2.134	13.362
	e_{p_X}	α	-25.898	-17.660	-2.987	1.884
		β	-6.621	-17.660	13.076	1.884
Intégrales coulombiennes (Hypothèses CNDO/2)			$J_{p_Op_O} = 22.489$		$J_{p_Op_O} = 22.489$	
			$J_{p_Op_N} = 11.039$		$J_{p_Op_C} = 11.228$	
			$J_{p_Np_N} = 19.277$		$J_{p_Cp_C} = 16.063$	

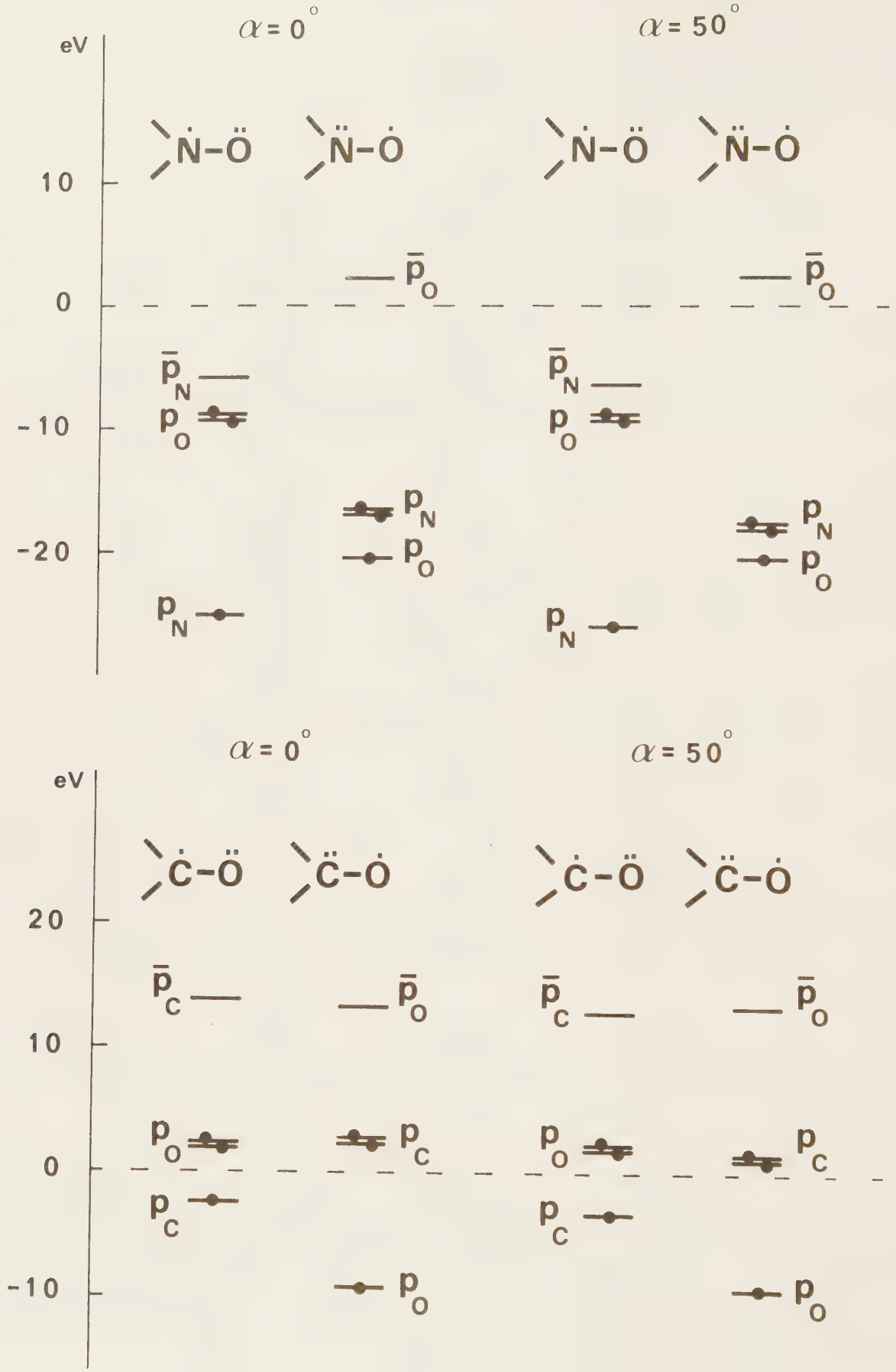


Figure I.1 : Energies orbitales des structures limites.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J.M. FOSTER et S.F. BOYS
Rev. Mod. Phys., 32, 300 (1960)

(2) C. EDMISTON et K. RUEDENBERG
Rev. Mod. Phys., 34, 457 (1963)

(3) V. MAGNASCO et A. PERICO
J. Chem. Phys., 47, 971 (1967)

(4) S. DINER, J.P. MALRIEU et P. CLAVERIE
Theoret. chim. Acta (Berl.), 13, 1 (1969)

(5) J.P. MALRIEU, P. CLAVERIE et S. DINER
Theorect. chim. Acta (Berl.), 13, 18 (1969)

(6) S. DINER, J.P. MALRIEU, F. JORDAN et M. GILBERT
Theoret. chim. acta (Berl.), 13, 101 (1969)

(7) J. LANGLET, B. PULLMAN et H. BERTHOD
J. Molecular Structure, 6, 139 (1970)

(8) J. LANGLET, B. PULLMAN et H. BERTHOD
J. Chim. Phys., 67, 480 (1970)

(9) B. MAIGRET, B. PULLMAN et J. CAILLET
J. Biochim. Biophysica, 40, 808 (1970)

(10) A. PULLMAN
Fortschritte der Chemischen Forschung, 31, 45 (1972)

(11) J. LANGLET, M. GILBERT et J.P. MALRIEU
Theoret. chim. Acta (Berlin), 22, 80 (1971)

(12) J. GOLDSTONE
Proc. Roy. Soc., (London), A 239, 267 (1957)

(13) N.M. MARSH, W.M. YOUNG et S. SAMPANTHAR
The Many Body Problem in Quantum Mechanics
Cambridge Univ. Press (1968)

(14) J.O. HIRSCHFELDER, W. BYERS-BROWN et S.T. EPSTEIN
Advances in Quantum Chemistry - Academic Press (London), 1, p. 255 (1964)

(15) C. MOLLER et M.S. PLESSET
Phys. Rev., 146, 618 (1934)

(16) P.S. EPSTEIN
Phys. Rev., 28, 695 (1926)

(17) R.K. NESBET
Proc. Roy. Soc., (London), A 230, 312, 322 (1955)

(18) J.P. MALRIEU
Thèse, p. 51 Paris (1967)

(19) G. DEL RE
Theoret. chim. Acta (Berl.), 1, 188 (1963)

(20) J.A. POPLE et G.A. SEGAL
J. Chem. Phys., 43, S 129 (1965)

C H A P I T R E - II

EXTENSION DE LA METHODE PCILO POUR LES RADICAUX LIBRES PARTIELLEMENT DELOCALISES

Dans ce chapitre, nous proposons une extension de la méthode PCILO pour les radicaux libres partiellement délocalisés. Nous exposons d'abord le formalisme théorique en rejetant en appendice les considérations d'ordre plus technique. Nous appliquons ensuite ces nouveaux développements à l'optimisation de la géométrie de molécules simples et à l'étude conformationnelle d'un radical nitroxyde de géométrie connue.

I - FORMULATION THEORIQUE

Au chapitre précédent on a montré que la méthode PCILO originale ne s'applique pas aux radicaux dont l'électron libre est partiellement délocalisé. Pour résoudre ce problème on peut prendre comme fonction d'ordre zéro une combinaison linéaire de déterminants totalement localisés. On a cependant jugé préférable de conserver une représentation à un seul déterminant. Dans ce cas il faut nécessairement tenir compte de l'intéraction entre les structures localisées dans l'expression du déterminant fondamental.

A - CONSTRUCTION DES ORBITALES MOLECULAIRES DU GROUPEMENT RADICALAIRE

On va décrire le groupement radicalaire au moyen de deux orbitales moléculaires obtenues par combinaison linéaire des orbitales atomiques p_X et p_O qui entrent dans les représentations totalement localisées (A) et (B).

Une orbitale liante, occupée par deux électrons

$$u = c_u\, p_X + d_u\, p_O \qquad \text{(II-1)}$$

et une orbitale antiliante contenant l'électron non-apparié

$$u^* = -d_u\, p_X + c_u\, p_O \qquad \text{(II-2)}$$

Les coefficients des orbitales atomiques de l'atome X et de l'oxygène doivent être choisis de façon à rendre compte le mieux possible de la polarité de la liaison XO. Dans le cas présent, il est possible de prendre les coefficients issus de calculs non-empiriques. Il est cependant préférable de déterminer directement les orbitales moléculaires u et u^* d'une autre façon, car le calcul non-empirique du composé modèle de la série que l'on se propose d'étudier n'est pas toujours accessible.

On a supposé que le théorème de BRILLOUIN (1) peut être appliqué localement à la liaison XO ce qui impose que l'état monoexcité $(\bar{u}\rightarrow\bar{u^*})$ soit orthogonal à l'état fondamental. Le procédé revient alors à déterminer les coefficients c_u et d_u de telle sorte que l'élément de matrice F_{uu^*} de l'opérateur de FOCK soit nul :

$$\langle u|h|u^*\rangle + \sum_{k}^{occ} 2\,\langle u|2J_k - K_k|u^*\rangle = 0 \qquad \text{(II-3)}$$

Compte tenu des approximation CNDO (2) cette relation se ramène à

$$\langle u|h|u^*\rangle + \sum_{j\neq u,u^*} 2\langle uj|u^*j\rangle + \langle uu|u^*u\rangle + \langle uu^*|u^*u^*\rangle = 0$$

La résolution de cette équation est donnée dans l'appendice 1.

Une fois les orbitales moléculaires du groupement radicalaire déterminées, on peut construire le déterminant représentatif de l'état fondamental du système

$$\Phi_0 = \frac{1}{N} \|1\bar{1}\ldots i\bar{i}\ldots u\bar{u}u^*\|$$

C'est cette configuration qui est prise maintenant comme fonction d'ordre zéro pour le développement de la série de perturbation.

B - ENERGIE DE LA CONFIGURATION FONDAMENTALE

On va introduire les énergies orbitales calculées comme valeurs moyennes du nouvel opérateur de FOCK du système :

$$F^{\alpha} = h + \sum_{j\neq u,u^*} (2J_j - K_j) + 2J_u - K_u + J_{u^*} - K_{u^*} \qquad (II\text{-}4)$$

$$F^{\beta} = h + \sum_{j\neq u,u^*} (2J_j - K_j) + 2J_u - K_u + J_{u^*}$$

Compte tenu des approximations sur les intégrales biélectroniques (2)

$$e_i = e_{\bar{i}} = I_i + \sum_{j\neq u,u^*} 2J_{ji} - J_{ii} + 2J_{iu} + J_{iu^*} \qquad (II\text{-}5)$$

$$e_{i^*} = e_{\bar{i}^*} = I_{i^*} + \sum_{j\neq i,u,u^*} 2J_{ji^*} + 2J_{ii^*} - K_{ii^*} + 2J_{ui^*} + J_{u^*i^*}$$

Les spin-orbitales α et β associées à la même fonction d'espace ont la même énergie quand elles n'entrent pas dans la description du groupement radicalaire dont les énergies orbitales sont données par :

$$e_u = I_u + \sum_{j\neq u,u^*} 2J_{ju} + J_{uu} + J_{uu^*} - K_{uu^*}$$

$$e_{\bar{u}} = I_u + \sum_{j\neq u,u^*} 2J_{ju} + J_{uu} + J_{uu^*}$$

$$e_{u^*} = I_{u^*} + \sum_{j\neq u,u^*} 2J_{ju^*} + 2J_{uu^*} - K_{uu^*}$$

$$e_{\bar{u}^*} = I_{u^*} + \sum_{j\neq u,u^*} 2J_{ju^*} + 2J_{uu^*} - K_{uu^*} + J_{u^*u^*}$$

L'énergie totale de la configuration fondamentale s'écrit en isolant les termes relatifs au système délocalisé

$$E^{(o)} = \sum_{i\neq u,u^*} 2I_i + \sum_{i\neq u,u^*} \sum_{j\neq u,u^*} 2J_{ij} - \sum_{i\neq u,u^*} J_{ii}$$

$$+ 2I_u + I_{u^*} + \sum_{i\neq u,u^*} (4J_{iu} + 2J_{iu^*}) + J_{uu} + 2J_{uu^*} - K_{uu^*}$$

soit encore

$$E^{(o)} = \sum_{i \neq u, u^*} (I_i + e_i) + \frac{1}{2}\left[(I_u + e_u) + (I_u + e_u^-) + (I_{u^*} + e_{u^*})\right] \qquad \text{(II-7)}$$

C - CORRECTION A L'ENERGIE DU SECOND ORDRE

On doit rappeler tout d'abord qu'il n'y a pas de correction à l'énergie du premier ordre étant donnée la série de perturbation utilisée (Chap. I).

La correction à l'énergie du second ordre est donnée par :

$$E^{(2)} = \sum_{I \neq 0} \frac{\langle 0|H_e|I\rangle\langle I|H_e|0\rangle}{E_0 - E_I}$$

L'hamiltonien du système étant une somme d'opérateurs mono et biélectroniques, ces configurations ne peuvent être que mono ou diexcitées par rapport au fondamental.
L'utilisation d'une base d'orbitales moléculaires totalement localisées permet une classification structurale des différentes contributions à l'énergie de perturbation selon la nature de la configuration Φ_I excitée. On conservera au cours de ce développement les appellations habituelles données aux différents termes d'intéraction entre configurations (3).

1) Φ_I est une configuration monoexcitée

a) $|I\rangle = (^{i^*}_{i})$ Polarisation d'une liaison

La configuration Φ_I est obtenue par excitation d'une liaison i vers sa propre antiliante i^*. Ce type d'excitation fournit l'énergie de polarisation de la liaison dans le champ des autres liaisons du radical

$$2\,\frac{F^2_{ii^*}}{E_0 - E_{(i \to i^*)}} \qquad \text{(II-8)}$$

avec, dans les hypothèses CNDO

$$F_{ii^*} = \langle i|h|i^*\rangle + \sum_{j\neq i,u,u^*} 2\langle ij|i^*j\rangle + \langle ii|i^*i\rangle + 2\langle iu|i^*u\rangle + \langle iu^*|i^*u^*\rangle$$

Comme l'énergie des spin orbitales construites sur i et i^* ne dépend pas du spin dans les approximations utilisées, on obtient la même contribution à l'énergie de polarisation à partir des excitations de spin α et β ; c'est là l'origine du facteur 2 de la formule ci-dessus.

On notera que la contribution due à la seule excitation sans transfert de charge possible sur le centre radicalaire ($\bar{u} \rightarrow \bar{u}^*$) est nulle étant donnée la méthode utilisée pour la construction de ces orbitales moléculaires ($F_{\bar{u}\bar{u}^*} = 0$).

b) $|I\rangle = (^{j^*}_{i})$ Délocalisation entre deux liaisons

La configuration Φ_I est obtenue par excitation de la liaison i vers l'antiliante j^* d'une autre liaison de la molécule. Ce type d'excitation fournit l'énergie de délocalisation de la liaison i vers la liaison j

$$2.\frac{F^2_{ij^*}}{E_0 - E_{(i\rightarrow j^*)}} \qquad \text{(II-9)}$$

où dans les approximations utilisées

$$F_{ij^*} = \langle i|h|j^*\rangle$$

Comme pour le terme de polarisation, le facteur 2 traduit l'égalité des contributions provenant des excitations de spin α et β . L'énergie de délocalisation relative au couple de liaisons i et j doit également tenir compte de l'excitation de la liaison j vers l'orbitale antiliante i^*, soit

$$2 \frac{F^2_{ij^*}}{E_0 - E_{(i \to j^*)}} + 2 \frac{F^2_{ji^*}}{E_0 - E_{(j \to i^*)}} \qquad \text{(II-10)}$$

En raison de l'utilisation d'une base d'orbitales atomiques minimale, il ne correspond aucune antiliante aux doublets libres dans la méthode PCILO. On aura seulement délocalisation de ces derniers vers les autres liaisons de la molécule.

c) Délocalisation impliquant le centre radicalaire

Il y a tout d'abord les excitations provenant de l'orbitale u doublement occupée vers les orbitales antiliantes j^* des autres liaisons :

$$|I> = (^{i^*}_{u}) \text{ et } (^{\bar{i}^*}_{\bar{u}}) \quad .$$

Les spin orbitales u et $\bar{u}$ ne possédant pas la même énergie, il faut tenir compte explicitement des excitations de spin α et β pour le calcul de l'énergie de délocalisation

$$\frac{F^2_{ui^*}}{E_0 - E_{(u \to i^*)}} + \frac{F^2_{\bar{u}\bar{i}^*}}{E_0 - E_{(\bar{u} \to \bar{i}^*)}} \qquad \text{(II-11)}$$

avec

$$F_{ui^*} = F_{\bar{u}\bar{i}^*} = <u|h|i^*>$$

On doit considérer ensuite les excitations qui mettent en jeu l'électron non-apparié lui-même :

$$|I> = \begin{pmatrix} i^* \\ u^* \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{pmatrix} \bar{u}^* \\ \bar{i}^* \end{pmatrix}.$$

Le premier type d'excitation correspond au transfert de l'électron non apparié de spin α vers les autres liaisons du radical. Sa contribution à l'énergie de délocalisation est donnée par

$$\frac{F^2_{u^*i^*}}{E_0 - E_{(u^* \to i^*)}} \quad \text{avec} \quad F_{u^*i^*} = <u^*|h|i^*> \qquad (II\text{-}12)$$

Le second type d'excitation correspond au transfert de l'électron de spin β d'une liaison ou d'un doublet libre vers l'orbitale une fois occupée du centre radicalaire. L'énergie de délocalisation correspondante s'écrit :

$$\frac{F^2_{\bar{i}\bar{u}^*}}{E_0 - E_{(i \to u^*)}} \quad \text{avec} \quad F_{\bar{i}\bar{u}^*} = <i|h|u^*> \qquad (II\text{-}13)$$

Ce sont des excitations qui interviennent de façon primordiale dans le calcul de l'énergie de couplage électron-noyau développé par ailleurs (4) (5).

2) Φ_I est une configuration diexcitée

Dans le cadre des approximations CNDO sur les intégrales biélectroniques il n'existe que trois types de configurations diexcitées qui intéragissent avec l'état fondamental. Ces configurations permettent de tenir compte des effets de corrélation qui sont les plus significatifs du point de vue structural.

a) $|I> = \binom{i^* \bar{i}^*}{i \bar{i}}$ - Corrélation intra-liaison :

La configuration Φ_I est obtenue par excitation des deux électrons de la liaison i dans l'antiliante i^* correspondante. Ce type d'excitation fournit l'énergie de corrélation, interne à la liaison considérée

$$\frac{<ii|i^*i^*>^2}{E_0 - E_{i\bar{i}\rightarrow i^*\bar{i}^*}} \qquad \text{(II-14)}$$

b) $|I> = \binom{i^* j^*}{i j}$ - Corrélation inter-liaisons :

La configuration Φ_I est obtenue par deux monoexcitations sur les liaisons i et j. Ce type d'excitation fournit l'énergie de corrélation inter-liaisons.

$$4\,\frac{<ij|i^*j^*>^2}{E_0 - E_{ij\rightarrow i^*j^*}} \qquad \text{(II-15)}$$

En raison de l'annulation des intégrales d'échange entre liaisons, les quatre possibilités de spin sur la configuration diexcitée apportent des contributions égales à l'énergie de corrélation entre les liaisons i et j.

c) $|I> = \binom{i^* \bar{u}^*}{i \bar{u}}$ - Corrélation impliquant le centre radicalaire :

Dans ce cas il n'y a que deux possibilités de spin pour les configurations diexcitées. L'énergie de corrélation interliaison, entre le centre radicalaire et une liaison du radical est donnée par

$$2\,\frac{<iu|i^*u^*>^2}{E_0 - E_{iu\rightarrow i^*\bar{u}^*}} \qquad \text{(II-16)}$$

En raison des hypothèses CNDO l'électron non apparié ne peut intervenir dans les configurations diexcitées des radicaux totalement localisés; l'énergie de corrélation est alors donnée par les formules habituelles des molécules à couches complètes (3).

Remarque - Dans le formalisme utilisé, les doublets libres qui n'ont pas d'orbitale antiliante associée ne peuvent pas donner d'état diexcité interagissant avec le fondamental. Leur contribution à l'énergie de corrélation est donc nulle.

D - CORRECTION A L'ENERGIE DU TROISIEME ORDRE

Compte tenu de la définition de la série de perturbation

$$E^{(1)} = 0 \quad \text{et} \quad \langle I|V|I\rangle = 0$$

La correction à l'énergie au troisième ordre (I-10) s'écrit donc

$$E^{(3)} = 2 \sum_{\substack{I<J \\ \neq 0}} \frac{\langle 0|H_e|I\rangle\langle I|H_e|J\rangle\langle J|H_e|0\rangle}{(E_0-E_I)(E_0-E_J)}$$

Les configurations Φ_I et Φ_J devant nécessairement interagir avec la configuration fondamentale Φ_0 sont au plus diexcitées. L'énergie du troisième ordre provient alors des interactions entre les différentes configurations qui sont à l'origine de l'énergie du second ordre. Les corrections à l'énergie sont trop nombreuses pour être détaillées dans le texte. On ne considèrera ici que les principaux types de contributions.

1) Φ_I et Φ_J sont des configurations monoexcitées

Plusieurs cas sont à envisager selon la nature des excitations.

a) $|I> = (^{i^*}_{i})$; $|J> = (^{j^*}_{j})$

Polarisation de deux liaisons.

Les configurations Φ_I et Φ_J sont obtenues par excitations des liaisons vers leurs propres antiliantes et n'existent donc pas pour les doublets libres. La contribution du centre radicalaire est nulle par construction des orbitales moléculaires u et u^*.

b) $|I> = (^{i^*}_{i})$; $|J> = (^{j^*}_{k})$

Polarisation / Délocalisation.

Le centre radicalaire et les doublets libres ne peuvent intervenir que dans les configurations délocalisées.

c) $|I> = (^{j^*}_{i})$; $|J> = (^{l^*}_{k})$

Délocalisation / Délocalisation.

Toutes les configurations délocalisées entre liaisons, doublets libres et centre radicalaire contribuent à ce type d'énergie.

2) Φ_I est une configuration monoexcitée et Φ_J diexcitée

On a dans ce cas les contributions suivantes :

a) $|I> = (^{i^*}_{i})$; $|J> = (^{i^*\bar{i}^*}_{i\,\bar{i}})$

Polarisation / Diexcitation d'une liaison.

C'est une quantité caractéristique de la liaison, provenant de deux excitations sans transfert de charge.

b) $|I> = (^{i^*}_{i})$; $|J> = (^{i^*j^*}_{i\ j})$

Polarisation / Excitation de deux liaisons.

L'état diexcité est, dans les hypothèses CNDO, obtenu à partir de l'état monoexcité par une seconde excitation sans transfert de charge. Il ne fait donc pas intervenir les doublets libres du radical.

c) $|I> = (^{j^*}_{i})$; $|J> = (^{i^*j^*}_{i\ j})$

Délocalisation / Excitation de deux liaisons.

Les doublets libres ne sont toujours pas concernés par ce type de contribution. Par contre, le centre radicalaire intervient dans le cas des nitroxydes, alors qu'il n'aurait apporté aucune contribution si l'on avait considéré ces composés comme des radicaux localisés.

3) Φ_I et Φ_J sont des configurations diexcitées

Dans les hypothèses CNDO, ces configurations doivent avoir une monoexcitation commune. On distinguera donc deux sortes de contributions.

a) $|I> = (^{i^*j^*}_{i\ j})$; $|J> = (^{k^*j^*}_{k\ j})$

Diexcitation inter-liaisons / diexcitation inter-liaisons

La seconde diexcitation est différente dans les deux configurations.

b) $|I> = (^{i^*\bar{i}^*}_{i\ \bar{i}})$; $|J> = (^{i^*j^*}_{i\ j})$

Diexcitation intra-liaison / Diexcitation inter-liaisons

C'est un cas particulier de la contribution précédente. Le centre radicalaire intervient ici dans les états diexcités contrairement à ce qui se passe pour les radicaux totalement localisés.

Comme on peut s'en rendre compte, chaque contribution à l'énergie est caractéristique d'intéractions localisées bien définies ce qui souligne tout l'intérêt de la méthode de perturbation utilisée pour l'analyse structurale des résultats.

Les principes de base de la technique diagrammatique sont développés dans l'appendice 2 et le calcul des éléments de matrice entre les différentes configurations est détaillé dans l'appendice 3.

II - APPLICATION AUX RADICAUX AMINOXYLES ET CETYLES

On va d'abord appliquer les développements que l'on vient d'exposer au calcul de la géométrie de molécules simples. On traitera ensuite le problème de la géométrie d'un radical libre stable dont la structure a été déterminée par Rayons X.

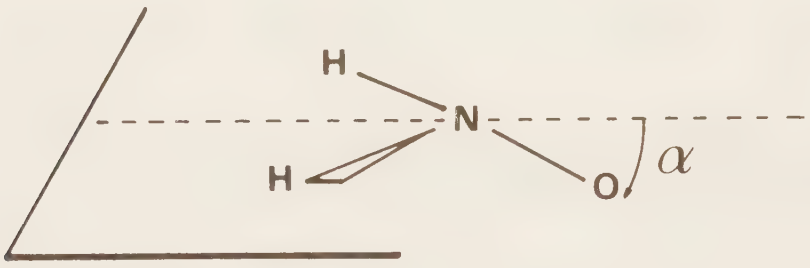
A - RECHERCHE DE LA GEOMETRIE DES MOLECULES SIMPLES

Pour obtenir la géométrie la plus stable on a rendue minimale l'énergie totale successivement par rapport à tous les paramètres structuraux qui définissent la molécule. Pour chaque série de calcul on a laissé constants les longueurs et les angles de liaisons qui ne sont pas concernés à ce stade de la détermination de structure. Ceci revient à supposer que les angles et les distances entre atomes chimiquement liés sont suffisamment indépendants les uns des autres pour être traités séparément. Cette façon de procéder, bien que discutable sur le plan conceptuel, conduit généralement à des géométries qui sont en bon accord avec l'expérience (6).

1) Conformation du radical H_2NO

Après détermination des liaisons NO et NH puis de l'angle $\widehat{HNH}$ on a obtenu la géométrie plane d'énergie minimale : NO = 1.24 Å ; NH = 1.07 Å ; $\widehat{HNH}$ = 118°5.

A partir de cette géométrie on a étudié la torsion du centre radicalaire rapportée à l'angle α de la liaison NO avec le plan HNH.



L'évolution de l'énergie avec l'angle α est illustrée sur la figure II.1 pour les différents ordres de perturbation (tableau II.1).

- A l'ordre zéro de perturbation, l'énergie $E^{(o)}$ est minimale lorsque le radical est plan.

- A l'ordre deux de perturbation, l'énergie $E^{(2)}$ est minimale pour une conformation pyramidale correspondant à une torsion de $\alpha \simeq 45°$. La barrière d'inversion est de 3.59 Kcal/mole.

La géométrie d'équilibre correspond au minimum de l'énergie $E^{(3)}$ obtenue après perturbation au troisième ordre.

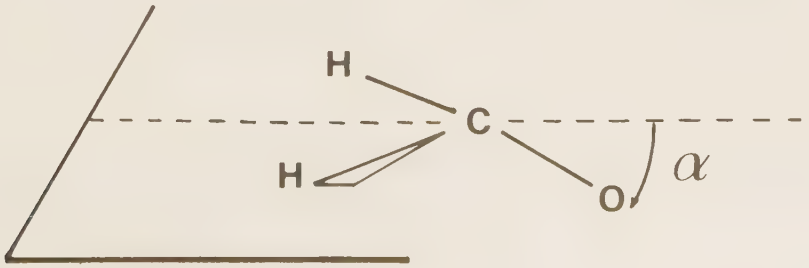
	PCILO semi-délocalisé	SCF non-empirique
NO	1.24 Å	1.27 Å
NH	1.07 Å	1.00 Å
$\widehat{HNH}$	118°,5	123°
α	42°	17°
Barrière d'inversion	3.29 Kcal/mole	0.064 Kcal/mole

Les résultats non-empiriques reportés ici proviennent de la recherche de géométrie effectuée pour H_2NO et sont exposés en détail dans la seconde partie de ce travail. Les angles et les distances trouvés par les calculs en méthode PCILO semi-délocalisée diffèrent notablement des valeurs obtenues par le calcul SCF non-empirique pour la liaison NH et surtout la torsion du radical.

2) Conformation du radical H_2CO^-

Après détermination des liaisons CO et CH puis de l'angle $\widehat{HCH}$ on a obtenu la géométrie plane d'énergie minimale : CO = 1.33 Å ; CH = 1.13 Å ; $\widehat{HCH}$ = 114°.

Comme pour H_2NO on a étudié ensuite la torsion du centre radicalaire rapportée à l'angle α de la liaison CO avec le plan HCH.



L'évolution de l'énergie avec l'angle α est illustrée sur la figure II.2 pour les différents ordres de perturbation (tableau II.2). L'échelle est la même que pour H_2NO.

- A l'ordre zéro de perturbation, la conformation d'énergie $E^{(0)}$ minimale est plane.

- A l'ordre deux de perturbation, la conformation d'énergie $E^{(2)}$ minimale est pyramidale. Elle est caractérisée par une torsion $\alpha \simeq 40°$ et une barrière d'inversion de 3.08 Kcal/mole.

La géométrie d'équilibre correspond au minimum de l'énergie $E^{(3)}$ obtenue après perturbation au troisième ordre.

	PCILO semi-délocalisé	SCF non-empirique
CO	1.33 Å	1.30 Å
CH	1.13 Å	1.09
$\widehat{HCH}$	114°	116°5
α	30°	27°
barrière d'inversion	1.63 Kcal/mole	0.875 Kcal/mole

Les résultats non-empiriques reportés ici proviennent de la recherche de géométrie effectuée pour H_2CO^- et sont exposés en détail dans la seconde partie de ce travail. Les angles et les distances trouvés par les calculs en méthode PCILO semi-délocalisée sont très proches des valeurs obtenues par le calcul SCF non-empirique.

B - ETUDE CONFORMATIONNELLE D'UN NITROXYDE STABLE

Dans le but de vérifier la validité de la méthode proposée pour le calcul de la géométrie des nitroxydes on a considéré un radical stable synthétisé au laboratoire (7) et dont la structure a été déterminée par Rayons-X (8,9) : le tétramethyl-2,2,6,6 piperidine oxyle-1 ou TANANE (figure II.3) (*)

Le problème posé par les nitroxydes étant essentiellement celui de la géométrie du centre radicalaire on s'est limité à l'étude de deux paramètres structuraux : la longueur de liaison NO et l'angle de torsion α. On a pris pour le reste de la molécule la géométrie du cycle à six chaînons et la conformation des quatre groupements méthyle données par les Rayons-X.

La détermination de la meilleure géométrie a été menée de la manière suivante : on calcule trois conformations pour trois valeurs différentes du premier paramètre étudié ; on détermine ensuite le minimum d'énergie par extrapolation parabolique. A partir de ce minimum relatif on procède à la recherche de l'autre paramètre géométrique selon la même technique. Puis on recommence le cycle des opérations jusqu'à ce que l'on obtienne la stabilité des deux paramètres.

La géométrie d'énergie minimale obtenue après perturbation au troisième ordre correspond a une longueur de liaison NO = 1.26 Å et une torsion hors du plan CNC de 24° vers la position équatoriale.

La liaison NO étant maintenue à sa distance d'équilibre on a calculé l'évolution de l'énergie totale en fonction de la torsion du radical. L'angle α a été varié entre les valeurs de -58° et +57° qui correspondent en première approximation aux conformations limites axiales et équatoriales du cycle à six chaînons (tableau II.3). Ces résultats sont illustrés sur la figure II.4.

(*) Cette figure a été obtenue par traitement des données crystallographiques sur ordinateur. Programme réalisé par J. DOUADY, D.I. GREN - Grenoble (1972)

A 1'ordre zéro de perturbation, 1'énergie $E^{(o)}$ est minimale pour une conformation légèrement pyramidale, la déviation hors du plan CNC étant de $\alpha \simeq 6°$ vers la position équatoriale.

A 1'ordre deux de perturbation, 1'énergie $E^{(2)}$ est minimale pour une torsion $\alpha = 20°$.

Que 1'on considère le deuxième ou le troisième ordre de perturbation, il n'e n'existe pas de double puits d'énergie comme dans les molécules simples. L'inversion du centre radicalaire apparaît donc exclue d'après le traitement effectué. Les résultats peuvent se résumer ainsi :

	PCILO semi-délocalisée	Rayons X
NO	1.26 Å	1.296 Å
α	24°	19°4
$E_{plan}-E_{equ.}$	1.05 Kcal/mole	

La géométrie calculée est en bon accord avec 1'expérience, la distance NO étant légèrement plus courte comme on pouvait s'y attendre d'après 1'étude du composé élémentaire H_2NO. La différence d'énergie entre la forme plane et la conformation d'équilibre pyramidale est de 1.05 Kcal/mole c'est dire inférieure à la barrière d'inversion chaise-chaise estimée à 6 Kcal/mole dans les nitroxydes dérivant de la pipéridine (10).

Remarques sur la validité du traitement proposé

Les résultats que l'on vient d'exposer appellent quelques commentaires quant à la validité de la méthode pour l'étude conformationnelle des nitroxydes et des cétyles.

Le phénomène le plus marquant est la différence entre les valeurs de l'angle de torsion calculées pour H_2NO (α= 42°) et le radical TANANE (α = 24°).

Dans la molécule simple, l'azote est relié à deux atomes d'hydrogène. La conformation d'équilibre est déterminée essentiellement par la variation des termes énergétiques qui traduisent le changement d'hybridation de l'azote avec la torsion. Ce sont des intéractions locales dont on peut difficilement rendre compte dans les approximations CNDO (2) où l'on néglige les intégrales d'échanges monocentriques. En outre, les intégrales coulombiennes atomiques sont toutes assimilées à des intégrales entre fonctions 2s quelles que soient leurs dépendances angulaires. On voit donc clairement qu'il n'est pas possible d'inclure valablement les modifications de la répulsion électronique consécutives à la torsion ce qui est une explication de l'écart entre les résultats semi-empiriques et non-empiriques. Ce défaut se fait moins ressentir dans H_2CO^- en raison de la meilleure paramétrisation pour le carbone et de la valeur numérique plus faible des termes négligés (11).

Dans le TANANE, l'azote fait partie d'un cycle à six chaînons, de forme chaise et substitué par quatre groupements méthyle. Ces derniers sont en β du système radicalaire, position dans laquelle ils intéragissent fortement avec lui (4). Ces intéractions à distance sont supérieures aux intéractions locales propres au groupement aminoxyle ; elles sont donc déterminantes pour la conformation d'équilibre. Autrement dit, la géométrie du groupement fonctionnel aminoxyle est induite par le reste de la molécule, ce que l'on confirmera de façon non-empirique dans les chapitres suivants.

III - CONCLUSION

Cette étude des radicaux aminoxyles et cétyles par une méthode de perturbation à partir d'orbitales moléculaires définies sur les liaisons chimiques montre clairement que la description des radicaux libres par une formule limite doit être utilisée avec la plus grande prudence lorsque l'électron non-apparié peut être affecté à plusieurs atomes. Acceptable à la limite pour les nitroxydes ($\rangle\ddot{N}-\dot{O}$) une telle description est en effet fondamentalement incorrecte pour les cétyles.

Dans la mesure ou l'on tient à conserver une représentation mono-configurationnelle de l'état fondamental il est préférable d'adopter une description semi-délocalisée où les électrons du centre radicalaire occupent un jeu d'orbitales moléculaires convenablement choisies de façon à rendre compte des caractéristiques propres au groupement fonctionnel étudié. La méthode proposée qui consiste à construire ces orbitales moléculaires en appliquant localement le théorème de BRILLOUI (1) permet de déterminer la polarité du système nitroxyde ou cétyle. Elle présente en outre l'avantage de supprimer un grand nombre de termes dans la série de perturbation puisque l'état monoexcité sur le centre radicalaire est orthogonal au fondamental par construction.

L'étude de la torsion des groupements fonctionnels aminoxyle et cétyle perm de répondre à l'une des critiques que l'on émet couramment à l'égard de la convergence des traitements de perturbation.

La quasi-totalité de l'énergie moléculaire calculée est obtenue à l'ordre zéro de perturbation ; c'est l'énergie $E^{(o)}$ du déterminant fondamental. Il est intéressant de noter que la géométrie qui minimise cette énergie est assez éloigné de celle que l'on obtient tous les calculs effectués.

La correction d'ordre deux est négative et vaut 0.5 % environ de l'énergie d'ordre zéro. Après correction, la géométrie d'équilibre est pratiquement acquise. En effet, la correction d'ordre trois qui est positive et vaut 0.1 % environ de $E^{(o)}$ n'apporte que de faibles modifications de l'angle de torsion.

La série montre donc une nette tendance à la convergence dans les systèmes radicalaires ce que laissait déjà supposer les résultats obtenuspar J.P. MALRIEU, P. CLAVERIE et S. DINER sur "un système a priori sans espoir comme le benzene" (12).

Le principal défaut de la méthode réside dans les approximations CNDO (2). Une amélioration prometteuse, particulièrement pour les radicaux libres, serait l'introduction des hypothèses INDO (11) qui permettent de traduire les intéractions monocentriques consécutives aux changements d'hybridation. Il faut bien voir cependant que cette modification ne présente pas que des avantages. En effet, elle alourdit le formalisme de perturbation en multipliant de façon considérable le nombre de configurationsexcitées à prendre en compte.

Si l'on désire conserver le cadre d'approximation CNDO il est souhaitable d'ajuster les paramètres de l'azote comme cela a déjà été proposé dans le traitement variationnel des nitroxydes (13, 14, 15). Une autre amélioration possible consiste à tenir compte du recouvrement dans la construction des fonctions de liaison afin de différencier les coefficients des orbitales liantes et antiliantes.

En tout état de cause, si l'on accepte les hypothèses CNDO pour le calcul des énergies moléculaires, la méthode proposée apparait mieux adaptée à l'étude conformationnelle des nitroxydes stables que des composés élémentaires dans la mesure où ce sont les intéractions à distance qui sont déterminantes.

L'efficacité de la méthode PCILO pour la détermination des conformations moléculaires a été montrée sur un grand nombre d'exemples particulièrement dans le domaine de la biochimie (*). Elle se trouve ainsi confirmée pour les systèmes radicalaires. En effet, la géométrie trouvée pour le radical TANANE est en bon accord avec les données expérimentales obtenues aux rayons X et les temps de calcul sont de dix à cent fois plus courts que dans les méthodes semi-empiriques variationnelles.

(*) Pour plus de détails se reporter à "Quantum Biochemistry at the all-or Quasi-All-Electrons Level" (16).

Tableau II-1 : H_2NO - Energie totale (eV.) aux différents ordres de perturbation

α^o	$E^{(0)}$	$E^{(2)}$	$E^{(3)}$
0	- 856.22021	- 860.64913	- 859.73455
10	- 856.21308	- 860.66471	- 859.75152
20	- 856.18830	- 860.70557	- 859.79525
30	- 856.13546	- 860.75627	- 859.84636
40	- 856.03852	- 860.79423	- 859.87784
45	- 855.96660	- 860.80059	- 859.87701
50	- 855.87569	- 860.79439	- 859.86057
60	- 855.62042	- 860.73185	- 859.76687

Tableau II-2 : H_2CO^- - Energie totale (eV.) aux différents ordres de perturbation

α^o	$E^{(0)}$	$E^{(2)}$	$E^{(3)}$
0	- 725.38664	- 729.04367	- 728.90560
10	- 725.36696	- 729.06214	- 728.92126
20	- 725.30551	- 729.10817	- 728.95551
25	- 725.25669	- 729.13409	- 728.97002
30	- 725.19440	- 729.15686	- 728.97612
35	- 725.11685	- 729.17251	- 728.96911
40	- 725.02199	- 729.17720	- 728.94406
45	- 724.90823	- 729.16737	- 728.89681
60	- 724.42763	- 729.02325	- 728.58738

Tableau II-3 : TANANE - Energie totale (eV.) aux différents ordres de perturbation.

α^o	$E^{(0)}$	$E^{(2)}$	$E^{(3)}$
- 58	- 2879.4601	- 2904.5210	- 2899.8208
- 53	- 2879.6459	- 2904.6021	- 2899.9277
- 48	- 2879.8032	- 2904.6700	- 2900.0112
- 43	- 2879.9350	- 2904.7244	- 2900.0731
- 38	- 2880.0443	- 2904.7661	- 2900.1162
- 33	- 2880.1337	- 2904.7965	- 2900.1438
- 28	- 2880.2060	- 2904.8179	- 2900.1595
- 23	- 2880.2637	- 2904.8326	- 2900.1671
- 18	- 2880.3089	- 2904.8428	- 2900.1702
- 13	- 2880.3436	- 2904.8505	- 2900.1718
- 8	- 2880.3691	- 2904.8572	- 2900.1742
- 3	- 2880.3866	- 2904.8638	- 2900.1788
2	- 2880.3965	- 2904.8705	- 2900.1861
7	- 2880.3988	- 2904.8772	- 2900.1959
12	- 2880.3929	- 2904.8832	- 2900.2068
17	- 2880.3776	- 2904.8873	- 2900.2169
22	- 2880.3513	- 2904.8884	- 2900.2238
27	- 2880.3116	- 2904.8849	- 2900.2243
32	- 2880.2556	- 2904.8751	- 2900.2151
37	- 2880.1796	- 2904.8574	- 2900.1924
42	- 2880.0790	- 2904.8302	- 2900.1524
47	- 2879.9484	- 2904.7920	- 2900.0912
52	- 2879.7811	- 2904.7408	- 2900.0044
57	- 2879.5694	- 2904.6748	- 2899.8880

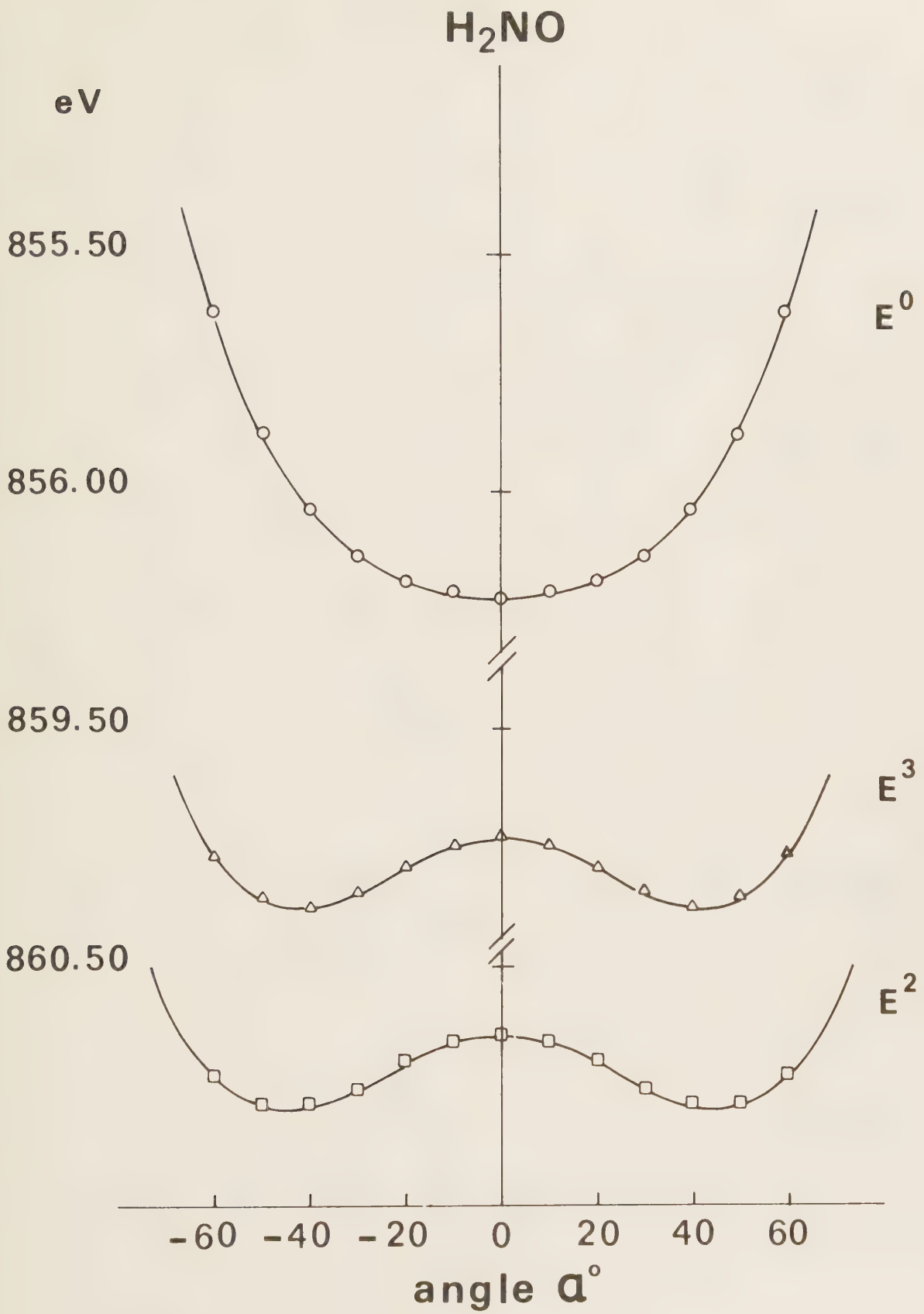


Figure II.1 : H_2NO - Energies aux différents ordres de perturbation.

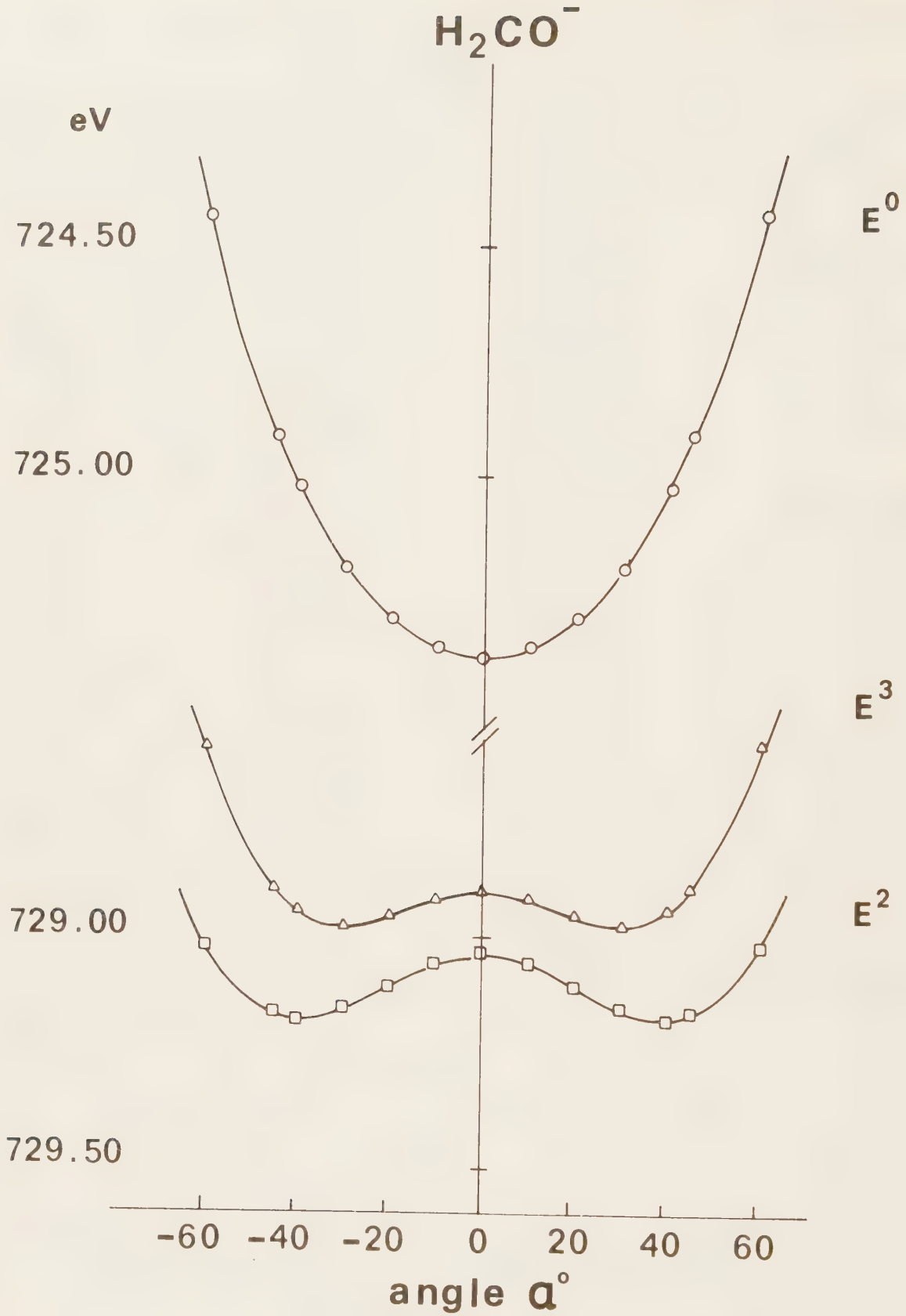


Figure II.2 : H_2CO^- - Energies aux différents ordres de perturbation.

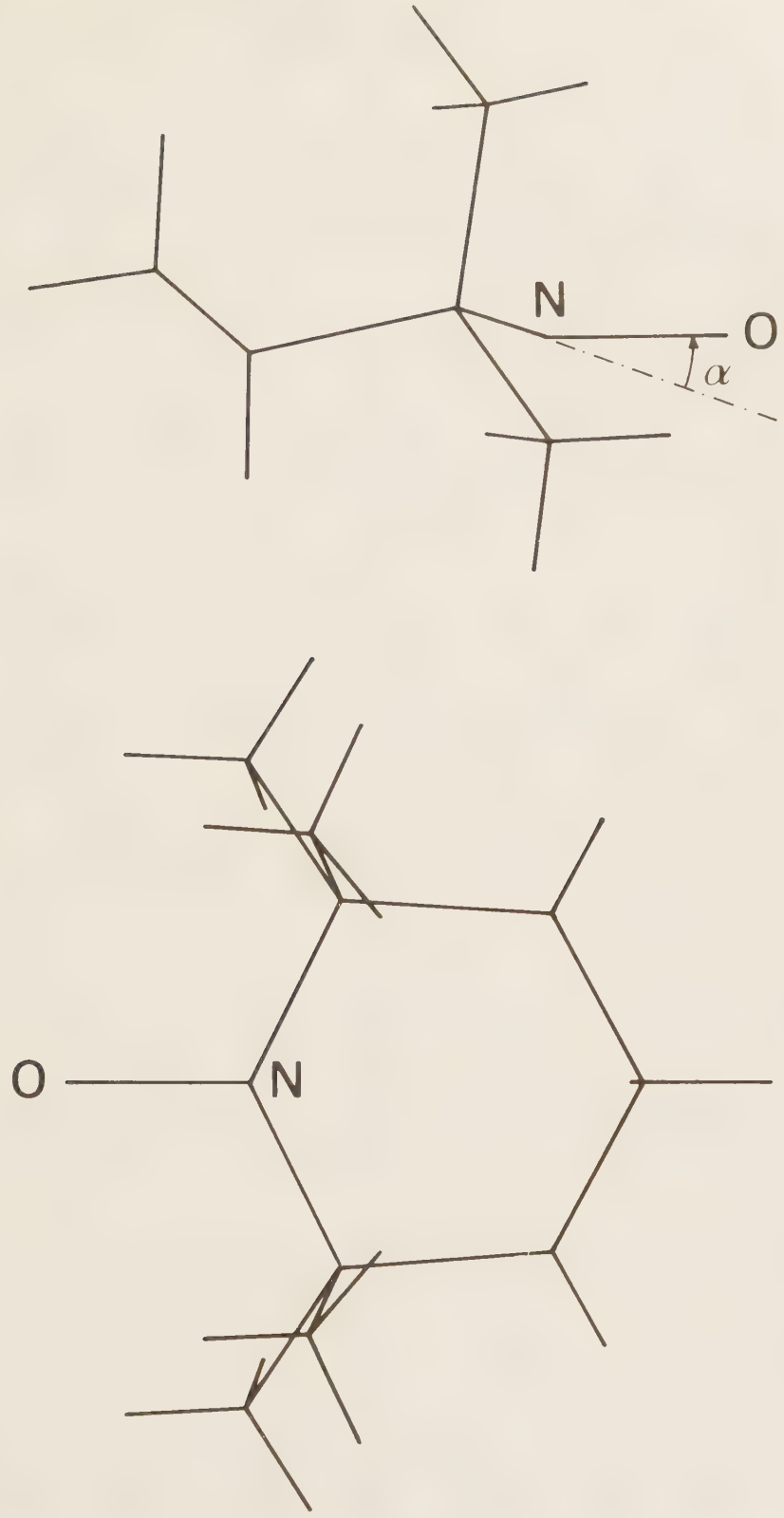


Figure II.3 : Géométrie du radical nitroxyde TANANE.

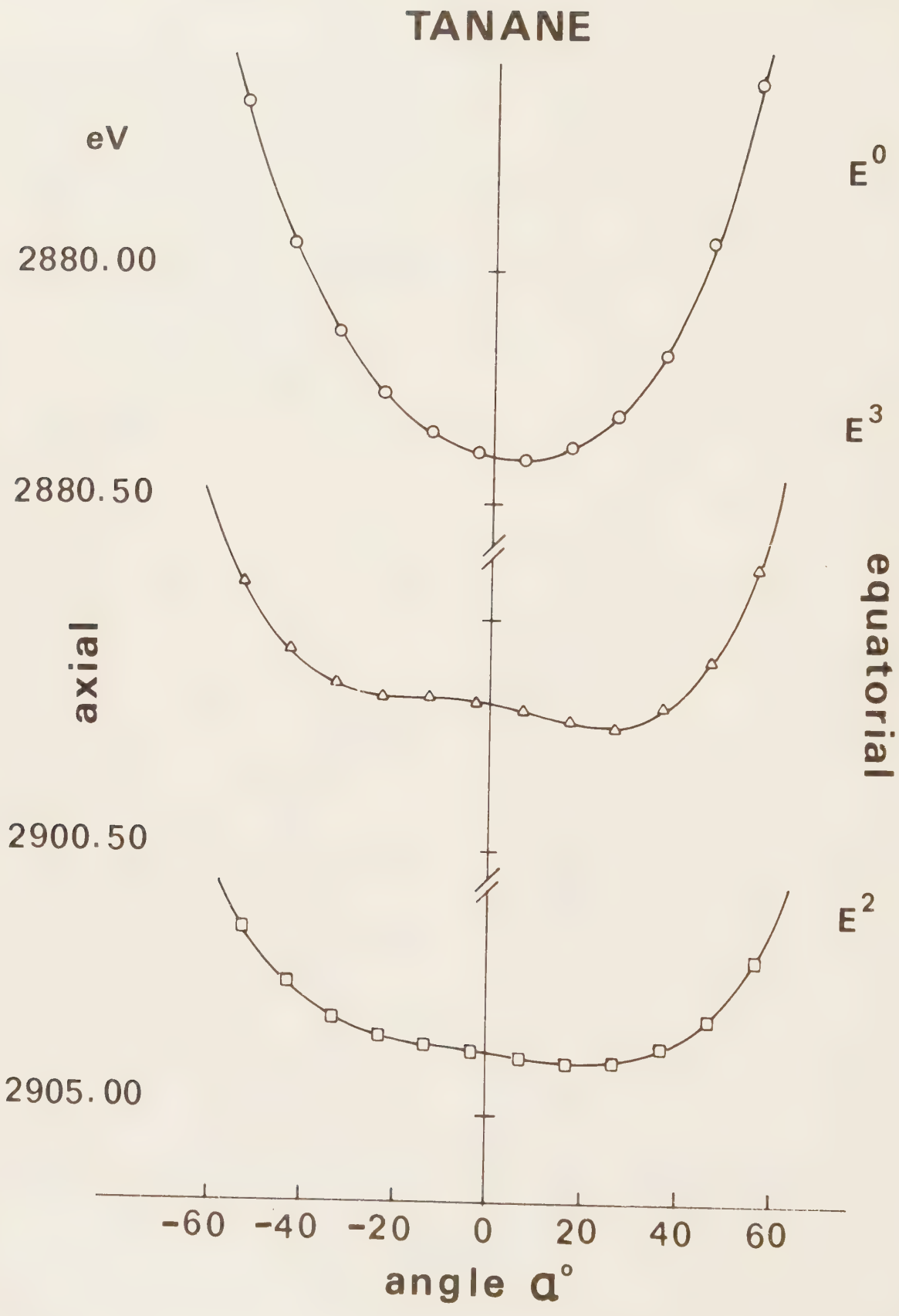


Figure II.4 : TANANE - Energies aux différents ordres de perturbation.

BIBLIOGRAPHIE

(1) L. BRILLOUIN
Act. sc. et indus, fascicule 159 (Hermann, Paris 1934)

(2) J.A. POPLE et G.A. SEGAL
J. Chem. Phys., 43, S 129 (1965)

(3) S. DINER, J.P. MALRIEU, F. JORDAN et M. GILBERT
Theoret. Chim. Acta (Berl.),13, 101 (1969)

(4) R. SUBRA
Thèse, Grenoble (1972)

(5) Y. ELLINGER, A. RASSAT, R. SUBRA et J. DOUADY
à paraître

(6) R. DITCHFIELD, J. DEL BENE et J.A. POPLE
J. Amer. Chem. Soc., 94, 4806 (1972)

(7) R. BRIERE, H. LEMAIRE et A. RASSAT
Bull. Soc. Chim. France, p 3273 (1965)

(8) D. BORDEAUX, A. CAPIOMONT et J. LAJZEROWICZ-BONNETEAU
C.R. Acad. Sci., (sous presse)

(9) D. BORDEAUX, J. LAJZEROWICZ-BONNETEAU, R. BRIERE, H. LEMAIRE et A. RASSAT
J. Org. Magn. Resonance, (sous presse)

(10) J.C. ESPIE, H. LEMAIRE et A. RASSAT
Bull. Soc. Chim. France, p 399 (1969)

(11) J.A. POPLE et D.L. BEVERIDGE
"Approximate Molécular Orbital Theory",
Mc. Graw-Hill, New-York (1970)

(12) J.P. MALRIEU, P. CLAVERIE et S. DINER
Theoret. Chim. Acta (Berl.), 13, 18 (1969)

(13) O.KIKUCHI
Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 47 (1969)

(14) O. KIKUCHI
Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 1187 (1969)

(15) O. KIKUCHI
Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 1472 (1969)

(16) A. PULLMAN
Fortschritte der Chemi schen Forschung, 31, 45 (1972)

D E U X I E M E P A R T I E

TRAITEMENT VARIATIONNEL DE LA CONFIGURATION FONDAMENTALE ET INTERACTION DE CONFIGURATION

C H A P I T R E - I

METHODE SCF ET INTERACTION DE CONFIGURATION

POUR LES RADICAUX LIBRES

Dans ce chapitre, nous rappelons d'abord les principes fondamentaux qui sont à la base de la méthode SCF pour les radicaux libres. Nous exposons ensuite le formalisme nécessaire à l'analyse théorique de la fonction d'onde. Nous donnons enfin l'expression des différentes observables que nous avons étudiées en insistant plus particulièrement sur le calcul des constantes de couplage.

I - INTRODUCTION

Bien que la structure électronique des radicaux libres ait été l'objet de nombreuses études ces dernières années, très peu de calculs ont été effectués par des méthodes non-empiriques (1-10). La raison essentielle en est que les radicaux libres sont des systèmes à électrons non-appariés dont le calcul quantique est beaucoup plus délicat que celui des molécules à couches complètes. On exposera donc en premier lieu, les problèmes théoriques particuliers posés par cette catégorie de composés.

II - THEORIE DU CHAMP SELF-CONSISTANT POUR LES RADICAUX LIBRES

A - EQUATIONS FONDAMENTALES (ROOTHANN (11)).

Dans le cas de l'état fondamental doublet d'un radical libre, la fonction d'onde est approchée par un seul déterminant de SLATER. Si l'on impose une contrainte de spin au système, en d'autres termes, si l'on considère le radical comme un système électronique composé d'orbitales φ_k, φ_l, contenant chacune deux électrons de spin opposés et d'une orbitale φ_m contenant l'électron non-apparié, le déterminant de SLATER s'écrit :

$$\Phi_0 = \frac{1}{N} \| \varphi_1(1) \ \ldots \ \varphi_k \ldots \varphi_l \ \ldots \ \varphi_m \| \qquad (I-1)$$

avec $N = \sqrt{(2n+1)!}$ si le système contient 2n+1 électrons.

L'expression de l'énergie associée à un tel déterminant est :

$$E(\Phi_0) = \langle \Phi_0 | H_e | \Phi_0 \rangle$$

soit encore

$$E(\Phi_0) = 2 \sum_k I_k + \sum_{k,l} (2J_{kl} - K_{kl}) + I_m + \sum_k (2J_{km} - K_{km}) \qquad (I-2)$$

avec

$$I_k = \int \varphi_k^*(\mu)\ h(\mu)\ \varphi_k(\mu)\ dv_\mu \qquad (I\text{-}3)$$

$$J_{k\ell} = \int \varphi_k^*(\mu)\ J_\ell(\mu)\ \varphi_k(\mu)\ dv_\mu \qquad (I\text{-}4)$$

$$K_{k\ell} = \int \varphi_k^*(\mu)\ K_\ell(\mu)\ \varphi_k(\mu)\ dv_\mu \qquad (I\text{-}5)$$

où

$$h(\mu) = -\frac{1}{2}\nabla_\mu^2 - \sum_M \frac{Z_M}{r_{\mu M}} \qquad (I\text{-}6)$$

$$J_\ell(\mu).f(\mu) = \left[\int \varphi_\ell^*(\nu)\ \frac{1}{r_{\mu\nu}}\ \varphi_\ell(\nu)\ dv_\nu\right] f(\mu) \qquad (I\text{-}7)$$

$$K_\ell(\mu).f(\mu) = \left[\int \varphi_\ell^*(\nu)\ \frac{1}{r_{\mu\nu}}\ f(\nu)\ dv_\nu\right] \varphi_\ell(\mu) \qquad (I\text{-}8)$$

sont les opérateurs de Coulomb et d'échange associés à φ_ℓ, $f(\mu)$ représentant une fonction monoélectronique arbitraire de l'électron μ .

D'après la méthode des variations, le meilleur déterminant Φ_0 du point de vue énergétique est obtenu en minimisant l'énergie totale $E(\Phi_0)$ par rapport aux spin orbitales φ_k qu'il contient. On obtient ainsi les équations de HARTREE-FOCK.

- Pour les orbitales doublement occupées

$$\left[h+2\sum_\ell J_\ell - \sum_\ell K_\ell + J_m - \frac{1}{2}K_m\right]\varphi_k = \sum_\ell \varepsilon_{\ell k}\ \varphi_\ell + \varepsilon_{mk}\ \varphi_m \qquad (I\text{-}9)$$

- pour l'orbitale simplement occupée

$$1/2\left[h+2\sum_{\ell} J_{\ell}-\sum_{\ell} K_{\ell}\right]\varphi_m = \sum_{\ell} \varepsilon_{\ell m}\,\varphi_{\ell} + \varepsilon_{mm}\,\varphi_m \qquad (I.10)$$

où $-2\varepsilon_{ji}$ est le multiplicateur de Lagrange associé à la relation d'orthogonalité.

$$\int \varphi_i^{*}\,\varphi_j\,dv = \delta_{ij}$$

Pour simplifier l'écriture,on définit les opérateurs de Coulomb J_c et J_o associés respectivement aux orbitales doublement et simplement occupées, K_c et K_o étant les opérateurs d'échange correspondants.

$$J_c = \sum_{\ell} J_{\ell} \qquad J_o = \frac{1}{2} J_m$$
$$K_c = \sum_{\ell} K_{\ell} \qquad K_o = \frac{1}{2} K_m \qquad (I-11)$$

Il ne reste que deux équations

$$\left[h+2J_c-K_c+2J_o-K_o\right]\varphi_k = \sum_{\ell} \varepsilon_{\ell k}\,\varphi_{\ell}+\varepsilon_{mk}\,\varphi_m \qquad (I-12)$$

$$1/2\left[h+2J_c-K_c\right]\varphi_m = \sum_{\ell} \varepsilon_{\ell m}\,\varphi_{\ell}+\varepsilon_{mm}\,\varphi_m \qquad (I-13)$$

Dans le cas des orbitales doublement occupées on peut toujours par une transformation unitaire se ramener à un problème de valeurs propres et vecteurs propres. Il reste donc à éliminer les multiplicateurs non-diagonaux entre l'orbitale simplement occupée et les orbitales doublement occupées. Il faut remarquer cependant qu'il existe un cas où ces multiplicateurs non-diagonaux s'éliminent par construction, c'est lorsque l'orbitale moléculaire contenant l'électron non-apparié est la seule fonction occupée d'une représentation irréductible du groupe de symétrie de la molécule. On pourrait ainsi traiter le

B - OPERATEURS DE COUPLAGE

Pour éliminer les multiplicateurs non-diagonaux on va définir deux hamiltoniens effectifs distincts pour ne garder que des équations type

$$[O_p]_C \varphi_k = \sum_\ell \varepsilon_{\ell k} \varphi_\ell \qquad \text{(I-14)}$$

sur les orbitales doublement occupées et

$$\frac{1}{2} [O_p]_O \varphi_m = \varepsilon_{mm} \varphi_m \qquad \text{(I-15)}$$

pour l'orbitale simplement occupée.

On va introduire les opérateurs de couplage associés aux orbitales φ_i tels que

$$\begin{aligned} L_i\varphi_{(\mu)} &= \left[\int \varphi_i^*(\mu)\, J_o(\mu)\varphi_{(\mu)}\, dv_\mu\right]\varphi_i \\ &\quad + \left[\int \varphi_i^*(\mu)\, \varphi_{(\mu)}\, dv_\mu\right] J_o(\mu)\varphi_i(\mu) \\ M_i\varphi_{(\mu)} &= \left[\int \varphi_i^*(\mu)\, K_o(\mu)\varphi_{(\mu)}\, dv_\mu\right]\varphi_i \\ &\quad + \left[\int \varphi_i^*(\mu)\, \varphi_{(\mu)}\, dv_\mu\right] K_o(\mu)\varphi_i(\mu) \end{aligned} \qquad \text{(I-16)}$$

En posant $\varphi_{(\mu)} = \varphi_k$ et $\varphi_{(\mu)} = \varphi_m$ et en sommant sur les orbitales occupées, on obtient :

$$L_c\varphi_m = \sum_\ell \varphi_\ell \int \varphi_\ell^* J_o \varphi_m \, dv$$

$$M_c\varphi_m = \sum_\ell \varphi_\ell \int \varphi_\ell^* K_o \varphi_m \, dv$$

$$L_o\varphi_k = \frac{1}{2} \varphi_m \int \varphi_m^* J_o \varphi_k \, dv \qquad (I-17)$$

$$M_o\varphi_\ell = \frac{1}{2} \varphi_m \int \varphi_m^* K_o \varphi_k \, dv$$

Compte tenu des relations ci-dessus les termes croisés mettant en jeu l'orbitale m dans les équations (I-12) et (I-13) s'écrivent

$$-\varepsilon_{mk}\varphi_m = [4L_o - 2M_o]\varphi_k$$

$$-\sum_\ell \varepsilon_{\ell m} \varphi_\ell = [2L_o - M_o]\varphi_m$$

On peut maintenant introduire ces quantités dans l'opérateur et éliminer les multiplicateurs non-diagonaux par une transformation unitaire.
Si l'on pose :

$$e_\ell = \varepsilon_{\ell\ell} \quad \text{et} \quad e_m = 2\varepsilon_{mm}$$

on est ramené à la résolution de deux équations aux valeurs propres.

$$F_c\varphi_k = e_k\varphi_k \qquad (I-18)$$

pour les orbitales doublement occupées et

$$F_o\varphi_m = e_m\varphi_m \qquad (I-19)$$

pour l'orbitale simplement occupée avec

$$F_c = h+2J_c-K_c+2J_o-K_o+4L_o-2M_o$$

$$F_o = h+2J_c-K_c+4L_c-2M_c \qquad \text{(I-20)}$$

Ce que nous venons de résumer ici est une application aux radicaux libres d'une méthode beaucoup plus générale proposée par B. LEVY pour l'élimination des multiplicateurs non-diagonaux dans les systèmes à électrons découplés (12).

C - ENERGIE TOTALE

Dans la description monoconfigurationnelle employée, l'énergie de l'état fondamental du système radicalaire s'écrit avec les notations habituelles

$$E_0 = \langle\Phi_0|H_e|\Phi_0\rangle = 2\sum_k I_k + \sum_{k,\ell}(2J_{k\ell}-K_{k\ell})+I_m+\sum_k(2J_{km}-K_{km}) \qquad \text{(I-21)}$$

soit encore

$$E_0 = \sum_k (I_k+e_k)+\frac{1}{2}(I_m+e_m)$$

où e_k et e_m sont les énergies des orbitales doublement et simplement occupées données par :

$$e_k = \langle\varphi_k|F_c|\varphi_k\rangle = I_k+\sum_\ell (2J_{k\ell}-K_{k\ell})+J_{\ell m}-\frac{1}{2}K_{\ell m}$$

et $\qquad \text{(I-22)}$

$$e_m = \langle\varphi_m|F_o|\varphi_m\rangle = I_m+\sum_\ell (2J_{m\ell}-K_{m\ell})$$

D - DETERMINATION DES ORBITALES MOLECULAIRES

1) Obtention des orbitales occupées

Dans l'approximation LCAO où l'on exprime les orbitales moléculaires sous la forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques

$$\varphi_i = \sum_p c_{pi} \chi_p$$

la résolution du système d'équations de HARTREE-FOCK revient à déterminer les coefficients c_{pi} pour lesquels l'énergie totale du système est minimale. Les deux équations à résoudre s'expriment sous forme matricielle

$$\mathbb{F}_C \Psi_C = \mathbb{E}_C \$ \Psi_C$$
$$\mathbb{F}_O \Psi_O = \mathbb{E}_O \$ \Psi_O \qquad \text{(I-23)}$$

Dans une base d'orbitales atomiques de dimension n, la résolution d'un tel système fournit deux jeux de n orbitales moléculaires φ_i ainsi que les énergies orbitales correspondantes e_i. La construction de la fonction d'onde totale du système ne pose pas de problème pour les orbitales doublement occupées. Par analogie avec les calculs d'atomes, on prend les orbitales moléculaires de plus basse énergie solutions de l'équation des couches complètes.

L'orbitale simplement occupée doit être choisie parmi les n solutions de l'équation des couches incomplètes. Pour cette raison on amorce le processus S C F avec une distribution électronique approximative dans laquelle l'orbitale simplement occupée est construite d'après les données physico-chimiques dont on dispose sur le composé étudié. La sélection de l'orbitale moléculaire contenant l'électron non-apparié se fait à chaque itération sur un critère de recouvrement maximum avec l'orbitale homologue de l'itération précédente.

Comme on le voit ce procédé suppose que l'on a, au départ, une bonne idée de la structure électronique la plus probable. C'est effectivement le cas pour la plupart des radicaux libres. Il n'est cependant pas toujours possible de se limiter à l'étude d'un seul type de structure électronique pour un radical donné ainsi qu'on le verra ultérieurement (chapitre II).

2) Construction des orbitales virtuelles

La connaissance du seul état fondamental ne suffit plus si l'on s'intéresse aux énergies de transition ou si, d'une manière plus générale, on veut calculer une caractéristique quelconque du système compte tenu de l'intéraction avec les configurations excitées (retour sur l'approximation III).

Pour construire les états excités des systèmes à couches complètes, on utilise habituellement les orbitales virtuelles obtenues par diagonalisation de l'opérateur de Fock. Dans le cas des radicaux libres où l'on a deux hamiltoniens effectifs le problème est délicat car un certain nombre de conditions d'orthogonalité entre spin-orbitales ne sont plus satisfaites.

Les fonctions doublement occupées φ_k sont orthogonales aux virtuelles correspondantes φ_k^* puisqu'elles sont solution du même opérateur F_c. De même, l'orbitale simplement occupée φ_m est orthogonale aux autres solutions φ_m^*, toutes virtuelles, de F_o. De plus, par définition des opérateurs F_c et F_o toutes les orbitales occupées sont bien orthogonales entre elles. Par contre, l'orbitale φ_m occupée une fois n'est pas orthogonale aux virtuelles φ_k^* de F_c et réciproquement les fonctions φ_k ne sont pas orthogonales aux φ_m^*. Pour que l'on puisse définir les états excités du système radicalaire il faut donc d'abord construire un jeu convenable d'orbitales virtuelles.

On a utilisé la méthode générale proposée par B. LEVY, Ph. MILLIE et G. BERTHIER([10]) qui consiste à définir un opérateur F' admettant à la fois pour fonctions propres, les orbitales doublement et simplement occupées déterminées préalablement, ainsi que les orbitales virtuelles

$$F' = [1 - |\varphi_m\rangle\langle\varphi_m|] F_c [1 - |\varphi_m\rangle\langle\varphi_m|] \qquad (I\text{-}24)$$

a pour élément général

$$\langle\varphi_i|F'|\varphi_j\rangle = \langle\varphi_i|F_c|\varphi_j\rangle - \langle\varphi_i|\varphi_m\rangle\langle\varphi_m|F_c|\varphi_j\rangle - \langle\varphi_i|F_c|\varphi_m\rangle\langle\varphi_m|\varphi_j\rangle + \langle\varphi_i|\varphi_m\rangle \langle\varphi_m|F_c|\varphi_m\rangle\langle\varphi_m|\varphi_j\rangle$$

Les orbitales doublement occupées sont fonctions propres de cet opérateur pour la valeur propre

$$\langle\varphi_k|F'|\varphi_k\rangle = e_k \qquad (I\text{-}25)$$

L'orbitale simplement occupée est fonction propre pour la valeur propre

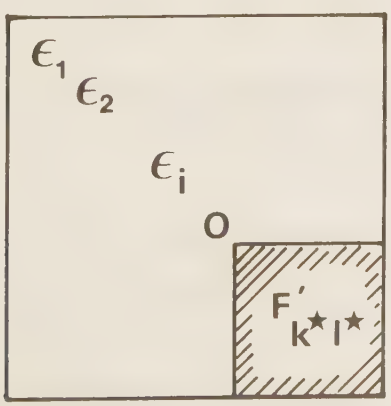
$$\langle\varphi_m|F'|\varphi_m\rangle = 0 \qquad (I\text{-}26)$$

Les orbitales virtuelles recherchées sont fonctions propres de F' pour la valeur propre

$$\langle\varphi_{\ell^\star}|F'|\varphi_{\ell^\star}\rangle = \langle\varphi_{\ell^\star}|F_c|\varphi_{\ell^\star}\rangle$$

puisqu'elles sont orthogonales à φ_m.

Pratiquement on est ramené à la diagonalisation d'une matrice déjà partiellement diagonale de structure



dont les seuls éléments hors diagonaux sont entre orbitales virtuelles

$$F'_{k^*\ell^*} = e_{\ell^*}\delta_{k^*\ell^*} - (e_{\ell^*}+e_{k^*})S_{\ell^*m}S_{k^*m} + S_{\ell^*m}S_{k^*m} < \varphi_m | F_c | \varphi_m >$$

On peut toujours écrire en projetant sur les orbitales virtuelles de F_c

$$|\varphi_m> = \sum_{j^*} S_{j^*m} |\varphi_{j^*}>$$

d'où l'on tire l'expression des éléments de matrice

$$F'_{k^*\ell^*} = e_{\ell^*}\delta_{k^*\ell^*} - (e_{\ell^*}+e_{k^*})S_{\ell^*_m}S_{k^*m} + \sum_{j^*} S_{\ell^*m}S^2_{k^*m}S^2_{j^*_m}e_{j^*} \qquad (I\text{-}27)$$

Les orbitales virtuelles ainsi obtenues ont des énergies facilement calculables et permettent de construire les déterminants qui représentent les configurations excitées du système radicalaire.

III - EXPLOITATION DE LA FONCTION D'ONDE - METHODE ET MODELES

A partir de la fonction d'onde self-consistante on peut calculer un certain nombre de grandeurs caractéristiques de la structure électronique du composé étudié. Ce sont :

- soit des quantités purement théoriques qui n'ont de signification que dans les limites d'un modèle d'interprétation bien défini.

- soit des observables que l'on peut comparer aux résultats expérimentaux.

A - FONCTION D'ONDE SCF ET LIAISON CHIMIQUE

L'approximation L.C.A.O. introduite pour la détermination de la fonction d'onde conduit à exprimer les orbitales moléculaires sous la forme de combinaisons linéaires de fonctions de base associées aux différents atomes de la molécule. Dès le départ du calcul on impose donc une délocalisation des électrons sur tout le système moléculaire. Comme on le verra ultérieurement, la fonction d'onde ainsi obtenue permet le calcul d'un certain nombre d'observables; cependant, elle ne met absolument pas en évidence les liaisons interatomiques dans la molécule. Pour retrouver le concept habituel de la liaison chimique à partir de la fonction d'onde S C F,on a utilisé deux méthodes d'esprit nettement différent :

- l'analyse des populations selon Mulliken (13)
- la localisation des orbitales moléculaires selon Boys (14, 15, 16)

1) Analyse des populations

L'intérêt essentiel de cette méthode est de mettre en évidence la distribution de charge électronique dans la molécule ainsi que les caractéristiques liantes et antiliantes existant entre les différents atomes. A partir de l'expression de la norme d'une orbitale moléculaire dans la base des fonctions atomiques on définit les quantités suivantes :

- Population relative à la fonction atomique X_r de l'atome A dans l'orbitale moléculaire φ_i de nombre d'occupation N(i)

$$n(i;r_A) = N(i)\, c_{ir_A}\left[c_{ir_A} + \sum_{B\neq A} c_{is_B}\, S_{r_A s_B}\right] \qquad (I\text{-}28)$$

- Population de recouvrement entre les fonctions X_r et X_s portées par les atomes A et B dans la même orbitale moléculaire φ_i

$$P(i;r_A,s_B) = 2.N(i)\, c_{ir_A}\, c_{is_B}\, S_{r_A s_B} \qquad (I\text{-}29)$$

De ces deux expressions élémentaires découlent les diverses populations atomiques et de recouvrement.

- Population de l'atome A dans l'orbitale moléculaire φ_i

$$n(i;A) = \sum_{r \in A} n(i;r_A) \qquad \text{(I-30)}$$

- Population totale de l'orbitale atomique X_r

$$q(r_A) = \sum_{i} n(i;r_A) \qquad \text{(I-31)}$$

- Population totale de l'atome A

$$Q(A) = \sum_{i} n(i;A) = \sum_{r \in A} q(r_A) \qquad \text{(I-32)}$$

- Population de recouvrement entre les atomes A et B dans l'orbitale moléculaire φ_i

$$P(i;A,B) = \sum_{r \in A} \sum_{s \in B} P(i;r_A,s_B) \qquad \text{(I-33)}$$

- Population de recouvrement totale entre les atomes A et B

$$P(A,B) = \sum_{i} P(i;A,B) \qquad \text{(I-34)}$$

- Population de recouvrement de l'orbitale moléculaire φ_i

$$P(i) = \sum_{A} \sum_{B} P(i;A,B) \qquad \text{(I-35)}$$

Les populations atomiques permettent d'avoir une idée de la modification de structure électronique entre l'atome neutre et l'atome dans la molécule. Les populations de recouvrement fournissent une indication sur la force des liaisons dans la molécule.

Aucune de ces grandeurs n'est accessible à l'expérience, cependant l'analyse de population est une méthode utile en chimie théorique pour comparer entre elles les fonctions d'ondes de molécules différentes. Elle permet également de suivre l'évolution d'une fonction d'onde lorsque l'on impose une modification de géométrie au système étudié.

2)Localisation des orbitales moléculaires

Pour retrouver la notion de liaison chimique on va transformer la fonction d'onde S C F de façon telle que les orbitales moléculaires ne soient plus diffuses sur le squelette moléculaire mais au contraire fortement concentrées sur les couches internes, les liaisons interatomiques et les doublets libres. Pour cela, on effectue une transformation unitaire sur les orbitales doublement occupées, l'orbitale contenant l'électron non-apparié étant laissée dans sa forme SCF initiale. On obtient ainsi une série d'orbitales dont la localisation correspond presque exactement à la formule chimique habituelle du composé étudié. La nouvelle fonction, mathématiquement équivalente à la précédente, fournit la même énergie totale et demeure fonction propre des opérateurs de spin $\vec{S}^2$ et S_z. Une transformation identique peut être réalisée sur les orbitales vides et conduit à des virtuelles localisées. On voit apparaître ainsi les orbitales de liaisons antiliantes usuelles de la chimie théorique. Les états excités que l'on peut construire à partir de ce nouveau jeu d'orbitales sont alors définis en terme d'excitations locales contrairement aux états excités construits à partir des orbitales canoniques.

On dispose donc maintenant d'orbitales moléculaires issues d'un calcul non-empirique qui présentent les mêmes caractéristiques structurales que celles que l'on construit à priori sur les liaisons chimiques dans la méthode d'intéraction de configuration développée précédemment. Il faut remarquer cependant que les orbitales ainsi obtenues par une transformation unitaire des orbitales SCF canoniques sont des fonctions quasi-localisées seulement. Autrement dit, elles possèdent des queues sur les différents atomes de la molécule,ce qui n'est pas le cas des fonctions totalement localisées. Par contre, le processus de localisation conserve l'orthogonalité des orbitales et leur caractère SCF ; en particulier les éléments de matrice de l'opérateur de FOCK entre orbitales occupées et virtuelles demeurent nuls.

a) Méthode de localisation

La méthode de localisation que l'on a utilisée est due à FOSTER et BOYS (14). Elle repose sur la minimisation de l'intégrale

$$L_i = \int \varphi_i(\mu)\, \varphi_i(\nu)\, \vec{r}^{\,2}_{\mu\nu}\, \varphi_i(\mu)\, \varphi_i(\nu)\, dv_\mu\, dv_\nu \qquad \text{(I-36)}$$

dont la valeur caractérise la plus ou moins grande localisation de l'orbitale φ_i si $r_{\mu\nu}$ est la distance entre les électrons μ et ν. En fait, dans cette méthode on minimise,non pas chaque intégrale L_i, mais la somme

$$L = \sum_i L_i$$

étendue à toutes les orbitales moléculaires que l'on veut localiser.
Si l'on pose :

$$\vec{r}_{\mu\nu} = \vec{r}_\mu - \vec{r}_\nu$$

et si l'on tient compte du rôle identique joué par les électrons μ et ν dans l'expression de L_i on obtient :

$$\sum_i L_i = 2 \sum_i \langle \varphi_i(\mu) | \vec{r}^2_\mu | \varphi_i(\mu) \rangle - 2 \sum_i \langle \varphi_i(\mu) | \vec{r}_\mu | \varphi_i(\mu) \rangle^2$$

Le premier terme qui est le double de la trace de la matrice représentant $\vec{r}^2_\mu$ dans la base des orbitales moléculaires est invariant dans une transformation unitaire. Il ne reste donc qu'à maximiser le deuxième terme qui ne comprend que des intégrales monoélectroniques figurant dans le calcul du moment dipolaire.

b) Energies des liaisons localisées (15)

De par leurs expressions même, les orbitales quasi-localisées, ont une distribution spatiale de la densité électronique différente des orbitales canoniques. Pour les caractériser sur le plan énergétique on va associer à chacune d'elles une "énergie de liaison" définie de telle sorte que la somme sur toutes les liaisons redonne l'énergie totale SCF du radical. Pour une orbitale φ_i occupée par n électrons on pose

$$E_i = \frac{n}{2} (I_i + e_i) + R_i \qquad \text{(I-37)}$$

où e_i est l'élément de matrice diagonal de l'opérateur de FOCK dans la base des orbitales localisées, I_i est le terme monoélectronique correspondant et R_i la part de l'énergie de répulsion nucléaire relative à cette orbitale de liaison.

Pour le calcul du terme R_i on va supposer que la charge nucléaire Z_M d'un atome quelconque M peut être fractionnée en charges partielles Z_{M_i}, chacune d'elles représentant la charge nucléaire effective de l'atome considéré dans les différentes orbitales φ_i localisées :

$$Z_M = \sum_i Z_{M_i}$$

Cette charge partielle vaut :

- 1 pour une liaison entre deux atomes
- 2 pour une couche interne ou un doublet libre
- 0 dans les autres cas.

La charge nucléaire affectée à l'orbitale simplement occupée est la charge disponible après que l'on ait assuré la neutralité électrique des orbitales doublement occupées. Dans ces conditions, l'énergie de répulsion nucléaire totale

$$R = \frac{1}{2} \sum_{M \neq N} \sum_{N} \frac{Z_M Z_N}{r_{MN}}$$

va s'écrire

$$R = \frac{1}{2} \sum_{M \neq N} \sum_{N} \sum_{i} \sum_{j} \frac{Z_{M_i} Z_{N_j}}{r_{MN}}$$

Pour un atome A participant à une orbitale φ_i donnée, la quantité

$$R_{A,i} = \frac{1}{2} \sum_{N} \sum_{j} \frac{Z_{A_i} Z_{N_j}}{r_{AN}} \qquad \text{(I-38)}$$

représente la part d'énergie de répulsion nucléaire qui lui est associée dans cette orbitale. L'énergie de répulsion nucléaire de liaison est alors donnée par :

$$R_i = R_{A,i} + R_{B,i}$$

si φ_i est une liaison entre l'atome A et un autre atome B de la molécule, et par

$$R_i = R_{A,i}$$

si φ_i est la couche interne ou un doublet libre de l'atome A.

Il faut bien remarquer, là encore, qu'aucune de ces grandeurs n'est directement accessible à l'expérience et ne saurait être traitée hors du modèle qui lui a donné naissance.

B - CALCUL DES OBSERVABLES D'ORIGINE ELECTRONIQUE

Ces observables font intervenir l'état fondamental seul ou bien mettent en jeu les états excités du système.

1) Moment dipolaire

Le moment dipolaire d'une molécule peut être calculé à partir de sa fonction d'onde par la relation

$$\vec{\mu} = < \Phi_0 | \vec{r} | \Phi_0 > \qquad \text{(I-39)}$$

qui détermine le centre de gravité de la distribution électronique. Lorsque Φ_0 est exprimée sous la forme d'un déterminant de SLATER, $\vec{\mu}$ est la somme des moments dipolaires des différentes orbitales moléculaires

$$\vec{\mu} = \sum_i \vec{\mu}_i = \sum_i n_i <\varphi_i | \vec{r} | \varphi_i>$$

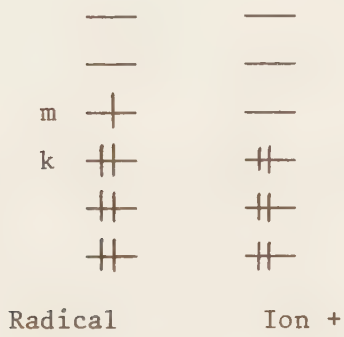
où n_i est le nombre d'électrons dans l'orbitale φ_i.

2) Potentiel d'ionisation

Pour évaluer le potentiel d'ionisation, on suppose que les fonctions d'onde décrivant l'état fondamental du radical et l'ion positif peuvent être construites à partir du même jeu d'orbitales moléculaires. La validité de cette hypothèse plus connue sous le nom de théorème de KOOPMANS (17) repose sur une compensation entre la variation de l'énergie de corrélation et de l'énergie de repolarisation du système sous l'effet de l'ionisation. Cette compensation est d'ailleurs plus ou moins bien réalisée dans les systèmes radicalaires ainsi que le montre l'étude du radical méthyle et de ses ions (2).

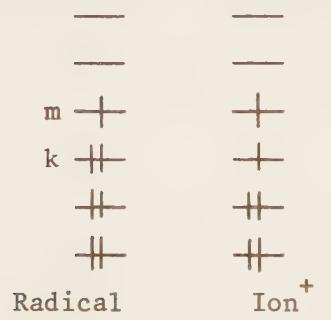
D'une façon générale deux cas sont à envisager dans les radicaux libres.

a) L'ion formé est un système à couches complètes



$$E^{+}-E_{0} = -e_{m} \qquad \text{(I-40)}$$

b) L'ion formé est un système à deux électrons découplés



pour l'état triplet

$$E^{+}-E_{0} = -(e_{k}+\frac{1}{2} K_{mk}) \qquad \text{(I-41)}$$

pour l'état singulet

$$E^{+}-E_{0} = -(e_{k}-\frac{3}{2} K_{mk}) \qquad \text{(I-42)}$$

Compte tenu de la multiplicité de spin de ce type de configuration -un singulet et trois triplets- le potentiel d'ionisation moyen est :

$$E^{+}-E_{0} = -e_{k} \qquad \text{(I-43)}$$

Dans tous les cas le potentiel d'ionisation est donc donné,au signe près, par l'énergie orbitale de l'électron " éjecté" dans le processus d'ionisation. La spectrométrie photo-électronique (18) et la méthode E.S.C.A. (19) vont fournir des valeurs de potentiels d'ionisation qui -compte tenu de toutes les approximations énoncées précédemment- peuvent être comparées aux énergies mono-électroniques issues des calculs S C F (20). Malheureusement, peu d'études ont été faites sur les systèmes radicalaires.

3) Energies de transition

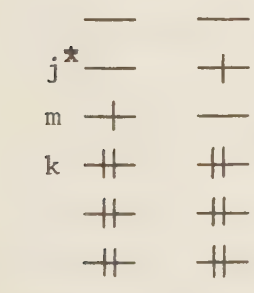
Comme dans le cas de l'ionisation, on admet que les états excités du système sont définis à l'aide des orbitales moléculaires obtenues dans le calcul de l'état fondamental. La signification physique des états excités construits sur les orbitales virtuelles issues d'un calcul S C F est cependant difficile à saisir car le nombre et la nature de ces fonctions dépend essentiellement de la base d'orbitales atomiques utilisée pour le calcul. On reviendra ultérieurement sur la qualité de ces orbitales virtuelles mais au niveau des énergies de transition on peut déjà distinguer deux types d'excitations :

- les excitations des orbitales doublement ou simplement occupées vers une orbitale virtuelle.

- les excitations des orbitales doublement occupées vers l'orbitale contenant l'électron non-apparié. L'état excité ainsi obtenu a une "signification physique" beaucoup plus précise puisqu'il est construit à partir d'orbitales moléculaires toutes occupées dans l'état fondamental, c'est-à-dire à partir de fonctions qui ne dépendent pas d'une manière critique de la base d'orbitales atomiques.

a) Excitation vers une orbitale virtuelle

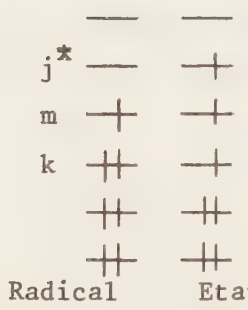
i) - Excitation de l'électron non-apparié



Radical Etat $(^{j^*}_{m})$

$$E(^{j^*}_{m}) - E_0 = e_{j^*} - e_m - J_{mj^*} + \frac{1}{2} K_{mj^*} \qquad (I\text{-}44)$$

ii) - Excitation d'une couche complète



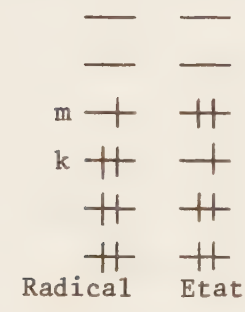
Transition doublet-doublet

$$E(^{j^*}_{k})-E_0 = e_{j^*}-e_k-J_{kj^*}+K_{km}+K_{mj^*} \qquad \text{(I-45)}$$

Transition doublet-quadruplet

$$E(^{j^*}_{k})-E_0 = e_{j^*}-e_k-J_{kj^*}-\frac{1}{2}K_{km}-\frac{1}{2}K_{mj^*} \qquad \text{(I-46)}$$

b) Excitation vers l'orbitale simplement occupée



$$E(^{m}_{k})-E_0 = e_m-e_k-J_{km}+J_{mm}+\frac{1}{2}K_{km} \qquad \text{(I-47)}$$

4) Structure hyperfine - Constantes de couplage

La structure hyperfine est à la fois une caractéristique électronique et magnétique de la molécule étudiée. En raison du rôle primordial qu'elle joue dans l'étude des radicaux libres, cette observable fera l'objet d'un développement particulier.

IV - CONSTANTES DE COUPLAGE DANS LES SYSTEMES RADICALAIRES

La présence d'un électron non-apparié dans un système moléculaire se traduit par des propriétés magnétiques observables par Résonance Paramagnétique Electronique : les constantes de couplage provenant de l'interaction des moments magnétiques de spin électronique et nucléaires.

Du point de vue théorique ces constantes de couplage dépendent d'une fonction $\rho(\vec{r})$ appelée densité de spin qui s'obtient à l'aide de l'opérateur (21)

$$T = \frac{1}{M_s} \sum_{\nu} S_z(\nu) . \delta(\vec{r}-\vec{r}_\nu) \qquad (I-48)$$

ou M_s est la valeur du spin total du système électronique ($\pm \frac{1}{2}$ pour un radical libre), $S_z(\nu)$ est l'opérateur de spin S_z relatif à l'électron ν, $\delta(\vec{r}-\vec{r}_\nu)$ la fonction de Dirac portant sur la distance du point $\vec{r}$ considéré à l'électron ν et où la sommation porte sur tous les électrons.

Appliqué à la fonction d'onde $\Psi(S,M_s)$, cet opérateur donne en tout point de l'espace, et en particulier ceux qui correspondent aux positions des noyaux la valeur de la densité de spin $\rho(\vec{r})$:

$$\rho(\vec{r}) = \langle \Psi | T | \Psi \rangle \qquad (I-49)$$

La constante de couplage due à un noyau M est alors donnée par

$$a_M = (8\pi/3)(g_e/g_o)\ g_M \beta_M \rho(\vec{r}_M) \qquad (I-50)$$

où (g_e/g_o) est le rapport des facteurs g de l'électron libre et du radical que l'on prendra égal à 1 ; g_M et β_M sont les facteurs g et magnéton nucléaire de l'atome M et $\rho(\vec{r}_M)$ la valeur de la densité de spin au point noyau considéré.

On peut donc relier directement les mesures expérimentales de l'écart hyperfin à une quantité théorique, caractéristique de la fonction d'onde du système étudié.

A - CONSTANTES DE COUPLAGE AU STADE S C F

Dans les modèles à particules indépendantes du type champ self-consistant, la densité de spin en un point de l'espace est donnée par la différence des probabilités de trouver un électron de spin + 1/2 et un électron de spin - 1/2 au point considéré. Dans la méthode utilisée où deux électrons de spin opposés occupent une même orbitale d'espace, la densité de spin se confond avec la probabilité de présence de l'électron non-apparié lui-même.

$$\rho_d(\vec{r}) = |\varphi_u(\vec{r})|^2 \qquad (I-51)$$

On obtient ainsi ce que l'on appelle la contribution directe à la densité de spin. Cette contribution est toujours positive. On sait qu'un tel modèle n'est pas suffisant pour interpréter de façon satisfaisante la structure hyperfine des radicaux libres. L'exemple le plus souvent cité est celui du radical méthyle pour lequel l'écart hyperfin dû aux hydrogènes, calculé à partir de la fonction SCF est nul alors qu'expérimentalement on observe -23.04 Oe (22).

Il apparait donc nécessaire de reconsidérer le calcul de la densité de spin en tenant compte cette fois de l'interaction de configuration entre l'état fondamental et les différents états excités du radical.

B - CONSTANTES DE COUPLAGE AU STADE DE L'INTERACTION DE CONFIGURATIO

On ne va pas chercher à réaliser une intéraction de configuration complète mais on va effectuer un traitement par perturbation dont la mise en oeuvre est plus accessible.

1) Définition de la série de perturbation

La fonction d'onde Φ_0 obtenue par résolution du système variationnel est fonction propre de l'opérateur de HARTREE-FOCK du système pour la valeur propre

$$E_0 = \sum_{i}^{occ} e_i \qquad (I-52)$$

Cette valeur diffère de l'énergie totale du système associée à cette même fonction car elle contient deux fois des termes biélectroniques qui n'apparaissent qu'une seule fois si l'on effectue le calcul à partir de l'hamiltonien total exact H_e (I-21).

On va exprimer la différence entre l'hamiltonien exact et l'hamiltonien de HARTREE-FOCK en posant

$$H_e = H_{HF} + V \qquad (I-53)$$

Il est alors possible de développer un calcul de perturbation dans la base des fonctions propres de H_{HF}. Les fonctions Φ_I d'énergie supérieure à Φ_0 sont obtenues en remplaçant une ou plusieurs orbitales occupées dans le déterminant fondamental par des orbitales virtuelles. Ce partage de l'hamiltonien du à MOLLER et PLESSET ([23]) conduit, dans la théorie des perturbations de RAYLEIGH-SCHRODINGER, à des différences d'énergies entre fondamental Φ_0 et configurations excitées Φ_I qui sont égales à des différences d'énergies monoélectroniques.

Puisque l'on dispose d'un jeu de fonctions propres de H_{HF} pour construire la base de perturbation, il a semblé plus naturel de prendre comme différence d'énergies entre le fondamental et les divers états excités les énergies de transition telles qu'elles sont définies dans la méthode HARTREE-FOCK et rapportées aux chapitre précédent. Il faut donc prendre un nouvel hamiltonien non-perturbé H'_o tel que ses éléments diagonaux soient les valeurs moyennes de l'hamiltonien total exact dans la base servant au calcul de perturbation. Ce nouveau découpage de l'hamiltonien du à EPSTEIN (24) et NESBET (25), conduit à définir l'opérateur H'_o com-

$$\langle \Phi_I | H'_o | \Phi_J \rangle = \langle \Phi_I | H_e | \Phi_J \rangle \delta_{IJ} \qquad \text{(I-54)}$$

où les fonctions Φ, fonctions propres de H'_o sont des déterminants de SLATER ou des combinaisons de déterminants telles que l'on ait également une base de fonctions propres des opérateurs de spin S_z et $\vec{S}^2$.

La perturbation V' est définie maintenant par

$$H_e = H'_o + V' \qquad \text{(I-55)}$$

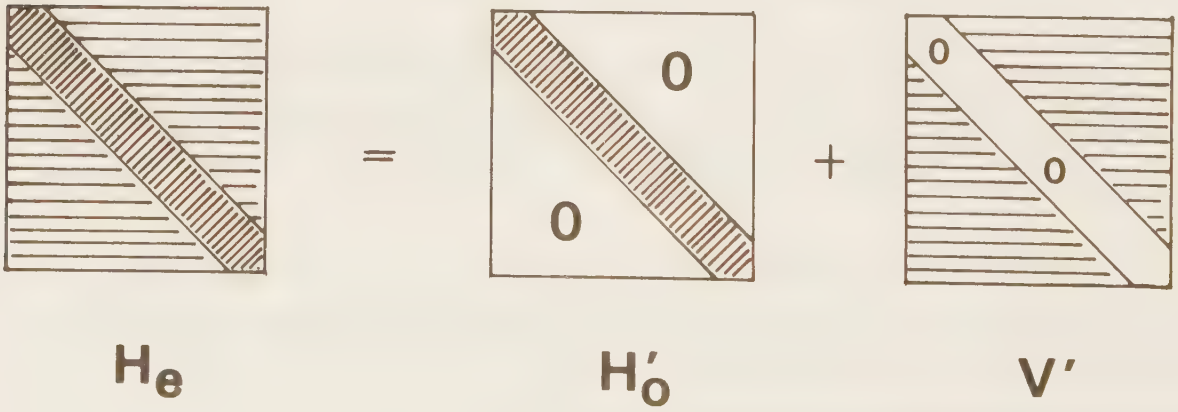
ce qui conduit à

$$\langle \Phi_I | V' | \Phi_J \rangle = \langle \Phi_I | H_e - H'_o | \Phi_J \rangle \qquad \text{(I-56)}$$

soit encore

$$\langle \Phi_I | V' | \Phi_J \rangle = \langle \Phi_I | H_e | \Phi_J \rangle \quad (1-\delta_{IJ}) \qquad \text{(I-57)}$$

Avec une telle définition de l'hamiltonien non-perturbé, la perturbation est devenue la partie non-diagonale de l'hamiltonien total exact (schéma ci-dessous).



2) Calcul de la densité de spin

Compte tenu de la définition de la série de perturbation, la fonction d'onde du système s'écrit après développement au premier ordre

$$|\Psi\rangle = |\Phi_0\rangle + \sum_{I\neq 0} \frac{\langle\Phi_0|H_e|\Phi_I\rangle}{\langle\Phi_0|H_e|\Phi_0\rangle - \langle\Phi_I|H_e|\Phi_I\rangle} |\Phi_I\rangle \qquad (I\text{-}58)$$

La densité de spin associée à cette fonction à pour valeur

$$\langle\Psi|T|\Psi\rangle = \langle\Phi_0|T|\Phi_0\rangle + 2 \sum_{I\neq 0} \frac{\langle\Phi_0|H_e|\Phi_I\rangle\langle\Phi_I|T|\Phi_0\rangle}{\langle\Phi_0|H_e|\Phi_0\rangle - \langle\Phi_I|H_e|\Phi_I\rangle} \qquad (I\text{-}59)$$

L'opérateur densité de spin T étant un opérateur monoélectronique, l'état Φ_I ne peut être que monoexcité par rapport à Φ_0. Comme les orbitales moléculaires ont été déterminées par un processus self-consistant, il n'existe qu'un seul type d'états monoexcités doublets, fonctions propres des opérateurs de spin, pouvant intérargir avec l'état fondamental. Ceux-ci sont représentés par une combinaison linéaire de configurations à trois électrons découplés

$$\Phi_I = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[2\|\ldots\varphi_d\bar{\varphi}_u\varphi_{v*}\| - \|\ldots\varphi_d\varphi_u\bar{\varphi}_{v*}\| - \|\ldots\bar{\varphi}_d\varphi_u\varphi_{v*}\|\right] \qquad (I\text{-}60)$$

correspondant à l'excitation d'un électron d'une orbitale φ_d doublement occupée dans l'état fondamental vers une orbitale virtuelle Φ_{v*} ; dans cette expression φ_u est l'orbitale contenant l'électron non-apparié dans la description initiale Φ_0.

$$\langle \Phi_0 | H_e | \Phi_I \rangle = \frac{3}{\sqrt{6}} \langle \varphi_d \varphi_u | \varphi_u \varphi_{v^*} \rangle \qquad \text{(I-61)}$$

et

$$\langle \Phi_0 | T | \Phi_I \rangle = -\frac{2}{\sqrt{6}} \varphi_{v^*}(\vec{r})\ \varphi_d(\vec{r}) \qquad \text{(I-62)}$$

La différence d'énergie intervenant au dénominateur est l'énergie de transition calculée précédemment (I-45).

$$E_0 - E_I = e_d - e_{v^*} + J_{dv^*} - K_{du} - K_{uv^*}$$

Finalement l'expression générale de la densité de spin devient

$$\rho(\vec{r}) = \rho_d(\vec{r}) + \rho_{sp}(\vec{r}) \qquad \text{(I-63)}$$

soit en explicitant

$$\rho(\vec{r}) = |\varphi_u(\vec{r})|^2 - \sum_d \sum_{v^*} \frac{2 \langle \varphi_d \varphi_u | \varphi_u \varphi_{v^*} \rangle}{e_d - e_{v^*} + J_{dv^*} - K_{du} - K_{uv^*}} \cdot \varphi_{v^*}(\vec{r}) \varphi_d(\vec{r}) \qquad \text{(I-64)}$$

L'écart hyperfin résultant dû a un noyau M s'écrit :

$$a(M) = a_d(M) + a_{sp}(M) \qquad \text{(I-65)}$$

$$= \frac{8\pi}{3} (g_e/g_0) g_M \beta_M (\rho_d(\vec{r}_M) + \rho_{sp}(\vec{r}_M)) \qquad \text{(I-66)}$$

- Le premier terme $\rho_d(\vec{r})$ donne la contribution directe à la densité de spin calculée à partir de la fonction SCF.

- Le deuxième terme $\rho_{sp}(\vec{r})$ provient de l'interaction des configurations $\|\ldots\varphi_d\varphi_u\varphi_{v^*}\|$ avec le déterminant fondamental. Dans cette configuration l'électron dans l'orbitale φ_u polarise le spin de la distribution

$\varphi_d(\vec{r})\varphi_{v^*}(\vec{r})$ au niveau du noyau étudié d'où le nom de contribution de polarisation de spin donné à ce terme.

3) Calcul de la correction à l'énergie due à l'interaction de configuration

D'un point de vue énergétique, on peut calculer la correction à l'énergie provenant de cette interaction de configuration. On a, au deuxième ordre de perturbation

$$E_{sp} = \sum_{I \neq 0} \frac{\langle \Phi_0 | H_e | \Phi_I \rangle \langle \Phi_I | H_e | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | H_e | \Phi_0 \rangle - \langle \Phi_I | H_e | \Phi_I \rangle} \qquad (I\text{-}67)$$

ce qui s'écrit en explicitant les éléments de matrice

$$E_{sp} = \frac{3}{2} \sum_d \sum_{v^*} \frac{\langle \varphi_d \varphi_u | \varphi_u \varphi_{v^*} \rangle^2}{e_d - e_{v^*} + J_{dv^*} - K_{du} - K_{uv^*}} \qquad (I\text{-}68)$$

Etant donnée la série de perturbation utilisée, il est possible de calculer les effets de la polarisation de spin dans diverses bases d'états excités. La seule condition à respecter est que la base choisie soit d'une part orthogonale et d'autre part construite à l'aide d'orbitales moléculaires self-consistantes.

On dispose de deux bases différentes d'états excités qui remplissent ces conditions. Dans la première, les états excités sont définis à partir des orbitales moléculaires délocalisées issues du calcul variationnel ; dans la seconde base au contraire, les états excités sont construits à partir des orbitales localisées équivalentes dont le mode d'obtention a été exposé précédemment. L'intérêt de cette seconde description qui restitue la notion de liaison chimique apparaîtra nettement au cours de l'analyse des résultats car chaque terme de la série de perturbation est la conséquence d'une excitation locale bien définie.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A.L. CHUNG
J. Chem. Phys., 46, 3144 (1967)

(2) P. MILLIE et G. BERTHIER
Int. J. Quant. Chem., 25, 67 (1968)

(3) S.Y. CHANG, E.R. DAVIDSON et G. VINCOW
J. Chem. Phys., 49, 529 (1968)

(4) K. MOROKUMA, L. PEDERSEN et M. KARPLUS
J. Chem. Phys., 48, 4801 (1968)

(5) S.Y. CHANG, E.R. DAVIDSON et G. VINCOW
J. Chem. Phys., 52, 1740 (1970)

(6) T.A. CLAXTON
Int. J. Quant. Chem., 4, 337 (1970)

(7) A.W. SALOTTO et L. BURNELLE
J. Chem. Phys., 53, 333 (1970)

(8) Y. ELLINGER, A. RASSAT, R.SUBRA, G. BERTHIER et P. MILLIE
Chem. Phys., Letters, 11, 362 (1971)

(9) H. KONISHI et K. MOROKUMA
J. Amer. Chem. Soc., 94, 5603 (1972)

(10) P. MILLIE, B. LEVY et G. BERTHIER
Int. J. Quant. Chem., 6, 155 (1972)

(11) C.C.J. ROOTHAAN
Rev. Mod. Phys., 32, 179 (1960)

(12) B. LEVY
J. Chem. Phys., 48, 1994 (1968)

(13) R.S. MULLIKEN
J. Chem. Phys., 23, 1833 (1955)

(14) J.M. FOSTER et S.F. BOYS
Rev. Mod.Phys., 32, 300 (1960)

(15) P. MILLIE
Thèse Paris (1970)

(16) J. DOUADY
Thèse 3ème Cycle - Grenoble (1969)

(17) T. KOOPMANS
Physica, 1, 104 (1933)

(18) D.W. TURNER, C. BAKER, A.D. BAKER et C.R. BRUNDLE
"Molecular Photoelectron Spectroscopy"
Wiley, London (1970)

(19) K. SIEGBAHN
"E.S.C.A. applied to free molecules"
North-Holland, Amsterdam (1969)

(20) E. HEILBRONNER, R. GLEITER, H. HOPF, V. HORNUNG et A. MEIJERE
Helvetica chim. Acta , 54, 783 (1971)

(21) H.M. Mc CONNELL
J. Chem. Phys., 28, 1188 (1958)

(22) R.W. FESSENDEN et R.H. SCHULER
J. Chem. Phys., 39, 2147 (1963)

(23) C. MOLLER et M.S. PLESSET
Phys. Rev., 146, 618 (1934)

(24) P.S. EPSTEIN
Phys. Rev., 28, 695 (1926)

(25) R.K. NESBET
Proc. Roy. Soc.,(London), A 230, 312, 322 (1955)

CHAPITRE - II

APPLICATION AUX MOLECULES SIMPLES

H_2NO H_2CO^- H_2CNO

Dans ce chapitre nous présentons une étude des radicaux libres élémentaires H_2NO, H_2CO^- et H_2CNO que l'on peut considérer comme les premiers termes des séries nitroxydes et cétyle. Nous déterminons tout d'abord leur géométrie d'équilibre par optimisation successive des longueurs et angles de liaisons. Nous calculons ensuite les constantes de couplage électron-noyaux qui sont les seules données expérimentales actuellement disponibles pour ces molécules simples.

I - INTRODUCTION - CHOIX DES BASES ATOMIQUES

Les radicaux libres simples H_2NO, H_2CO^- et H_2CNO sont l'exemple même des composés de très faible durée de vie dont l'étude expérimentale se limite actuellement aux mesures de Résonance Paramagnétique Electronique. On va donc rechercher d'abord leur géométrie d'équilibre et calculer ensuite, à partir de cette géométrie, les différentes constantes de couplage électron-noyaux. Les autres observables dont la valeur expérimentale n'est pas connue pour les molécules élémentaires seront discutées ultérieurement dans les chapitres où celles-ci sont considérées comme des molécules modèles.

La recherche de la conformation d'une molécule comprenant n atomes implique une minimisation de l'énergie par rapport aux 3n-6 coordonnées internes (1) qui définissent le système. L'optimisation simultanée n'étant pas possible on considère généralement que les angles et longueurs de liaisons peuvent être traités comme des paramètres indépendants et optimisés les uns après les autres (2 , 3 , 4). Cette façon de procéder par approximations successives conduit néanmoins à des géométries calculées très proches des structures expérimentales lorsque celles-ci sont connues (5). On peut trouver également une justification a postériori de cette approche dans le succès des systématiques additives pour le calcul de grandeurs moléculaires à partir d'incréments de liaisons (6 , 7 , 8).

Deux bases de fonctions atomiques de type gaussienne ont été utilisées pour ce travail :

- une base réduite composée de 7 fonctions gaussiennes s et 3 fonctions p pour les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène, et de 3 fonctions s pour les hydrogènes.

- une base étendue, obtenue en ajoutant à la base réduite des orbitales de polarisation d sur les atomes de la première ligne et p sur les hydrogènes.

Ce sont des bases équilibrées (9 ,10) permettant un calcul cohérent des géométries moléculaires.Tenir compte de fonctions de polarisation uniquement sur certains atomes conduit au contraire à des bases déséquilibrées qui introduisent des "artefacts" dans les calculs énergétiques. En particulier, les formes non planes semblent systématiquement favorisées (11, 12).

L'utilisation de bases aussi restreintes est rendue nécessaire en raison du nombre élevé de calculs (SCF et Intéraction de Configuration) que l'on est obligé d'effectuer lorsque l'on étudie les variations des observables en fonction de la conformation. Afin de réduire la dimension du problème variationnel,la base de fonctions atomiques a été contractée à 3s/2p pour les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène et à une seule fonction s pour les hydrogènes. Les coefficients de contraction utilisés ne sont pas les coefficients types qui proviennent du calcul SCF des atomes (13,14) mais des coefficients adaptés à la molécule étudiée. L'énergie obtenue pour cette "contraction moléculaire" est pratiquement égale à celle que l'on obtient dans les calculs où tous les coefficients variationnels sont laissés libres.

La technique de contraction moléculaire est exposée dans l'appendice 4 où l'on donne également les caractéristiques des bases gaussiennes utilisées.

II - H_2NO : LE PLUS SIMPLE DES RADICAUX AMINOXYLES

A - CONFORMATION DU RADICAL H_2NO

On exposera successivement les résultats obtenus au stade SCF puis au stade de l'intéraction de configuration.

1) Conformation du radical au stade SCF

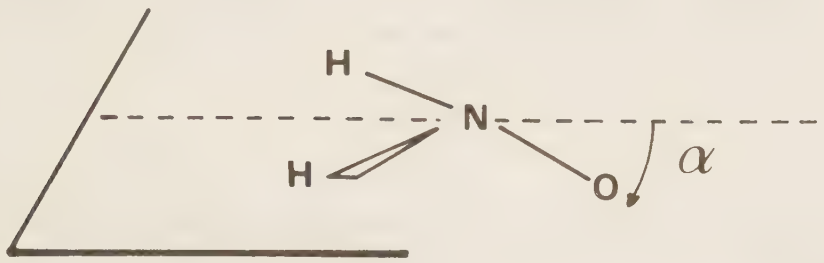
a) Recherche de la géométrie en base réduite (7s, 3p/3s)

La géométrie prise comme point de départ de l'optimisation (NO = 1.28 Å ; NH = 1.02 Å ; $\widehat{HNH}$ = 120°) a été choisie d'après des données expérimentales sur des molécules de structure voisine :

- 1.28 Å est la longueur de la liaison NO dans le ditertio-butyl nitroxyde (15)
- 1.02 Å est la longueur de la liaison NH dans l'hydroxylamine (16)
- 120° est la valeur attribuée habituellement à l'angle entre deux liaisons issues d'un centre radicalaire trigonal plan.

Le processus d'optimisations successives des différents paramètres structuraux est donné dans le tableau II.1 avec les valeurs de l'énergie totale du radical pour les différentes conformations calculées. La première optimisation a porté sur la liaison azote-oxygène qui caractérise ces composés et l'on a trouvé un minimum d'énergie pour une longueur de 1.34 Å. En prenant cette longueur de liaison NO et en conservant la valeur de 1.02 Å pour la liaison NH, on a fait varier l'angle $\widehat{HNH}$. On a obtenu un nouvel abaissement de l'énergie, le minimum correspondant à un angle de 123°. L'optimisation ultime de la liaison NH conduit à la géométrie plane d'énergie minimale :
NO = 1.34 Å ; NH = 1.00 Å ; $\widehat{HNH}$ = 123°.

En partant de cette géométrie on a recherché ensuite l'existence d'une forme pyramidale de plus basse énergie.



L'étude de la déviation hors du plan de la liaison NO confirme la plus grande stabilité de la structure plane ($\alpha = 0°$). Cependant, entre les conformations ($\alpha = 0°$) et ($\alpha = 30°$), la différence d'énergie totale n'est que de 1/100 d'u.a. (environ 0.6 Kcal.). Un écart énergétique aussi faible étant peu significatif on a repris l'optimisation de la géométrie à l'aide d'une base plus étendue comportant des fonctions de polarisation "d" sur l'azote et l'oxygène et "p" sur les hydrogènes.

b) Recherche de la géométrie en base polarisée (7s, 3p, 1d / 3s, 1p).

On a pris comme point de départ de l'optimisation la géométrie d'équilibre trouvée dans les calculs effectués avec la base réduite. Comme précédemment, on a commencé par rechercher la forme plane d'énergie minimale (tableau II.2). L'angle $\widehat{HNH}$ étant inchangé par rapport aux calculs en base réduite, on a considéré alors la longueur de liaison NH comme constante. Le minimum d'énergie correspond a une longueur de liaison NO de 1.27 Å au lieu de 1.34 Å dans la détermination sans orbitales de polarisation. L'étude de la déviation hors du plan de la liaison NO conduit à une géométrie d'équilibre pyramidale : NO = 1,27 Å ; NH = 1.00 Å ; $\widehat{HNH}$ = 123° ; α = 17 °. La hauteur de la barrière d'inversion calculée est de 0.064 Kcal ou 22 cm^{-1}.

Il est difficile de donner une signification physique quelconque à une barrière aussi faible ; cependant cette géométrie apparait plus sûre que la précédente en ce sens que la distance de 1.27 Å trouvée avec la base étendue correspond mieux à la longueur de liaison NO attendue si l'on se réfère aux nitroxydes pour lesquels la détermination de structure a pu être réalisée.

2) Conformation du radical au stade de l'intéraction de configuration

L'intéraction de configuration avec les états monoexcités à trois électrons découplés fournit une correction à l'énergie au second ordre de perturbation qui est caractéristique de ce type d'intéraction (I-67). Les énergies de perturbation sont données dans le tableau II.3 en ce qui concerne les conformations d'équilibre et dans le tableau II.8 pour les diverses valeurs de l'angle α postulées dans les calculs d'optimisation de géométrie.

Ces corrections sont faibles. Elles représentent environ 0.006-0.012 % de l'énergie totale, la valeur obtenue étant cependant deux fois plus forte lorsque la base contient des fonctions de polarisation. On peut remarquer également que la localisation augmente légèrement la correction à l'énergie.

Les énergies de perturbation étant nettement plus importantes que la barrière d'inversion calculée au stade SCF, on doit reconsidérer la géométrie de H_2NO si l'on désire tenir compte de cette intéraction de configuration. Comme les corrections à l'énergie décroissent à mesure que l'angle de torsion du radical augmente, la géométrie d'équilibre n'est pas modifiée dans le cas du calcul en base réduite ($\alpha = 0°$). Par contre, dans le calcul en base polarisée, l'angle de torsion de la conformation d'équilibre et la barrière d'inversion correspondante se trouvent diminués.

Les résultats se résument ainsi :

Base de fonctions atomiques		α	barrière d'inversion (Kcal/mole)
base réduite			
au stade SCF		0°	
après perturbation	o.m. canoniques	0°	
	o.m. localisées	0°	
base polarisée			
au stade SCF		17°	0.064
après perturbation	o.m. canoniques	15°	0.050
	o.m. localisées	14°	0.016

A ce stade de la discussion il faut mentionner le calcul effectué par BURNELLE et SALOTTO (17) sur ce même radical par une méthode non-empirique et sans contrainte de spin. Ces auteurs ont optimisé la géométrie de H_2NO avec une base de gaussiennes formée de 3 fonctions s et 2 fonctions p pour l'azote et l'oxygène et 2 fonctions s pour les hydrogènes. Ils ont trouvé une forme d'équilibre pyramidale de la molécule (NO = 1.32 Å ; NH = 0.99 Å ; $\widehat{HNH}$ = 116°25' ; α = 26°22') correspondant à une énergie totale de -126.5973 u.a. Ils ont ensuite raffiné la géométrie avec une base étendue mais déséquilibrée car elle ne contient des orbitales de polarisation que sur les hydrogènes. La barrière d'inversion donnée par les auteurs est de 1.2 Kcal ou 417 cm^{-1}.

A titre d'information on a repris leur calcul, avec la même base et la même géométrie, dans le formalisme avec contrainte de spin utilisé dans cette étude. Au stade SCF la conformation pyramidale (α = 26°22') est encore la plus stable : -126.59477 u.a. contre -126.59425 u.a. pour la conformation plane (α = 0°). La barrière d'inversion est de 0.326 Kcal soit 114 cm^{-1}.

L'énergie totale est en moyenne 4.5 u.a. au dessus des valeurs données dans ce travail. On ne doit cependant pas être surpris d'un tel résultat. En effet, il faut au moins 6 à 10 gaussiennes pour représenter convena-

blement les orbitales s des atomes de la première ligne alors que la base utilisée n'en comporte que 3. On peut simplement remarquer que le calcul sans contrainte de spin fournit effectivement, pour une même géométrie, une énergie totale plus basse (0.0025 u.a.) et une barrière d'inversion plus forte.

Les résultats dépendant de la base de fonctions gaussiennes utilisée, il ne semble pas que l'on puisse conclure définitivement quant à l'angle de torsion du radical H_2NO. Que l'on se limite au stade SCF ou que l'on tienne compte de l'intéraction de configuration avec les états monoexcités, la différence d'énergie entre les structures planes et les structures pyramidales ($\alpha \simeq 20°$) est faible. La barrière d'inversion -si barrière il y a- est sans doute du même ordre de grandeur que l'écart entre l'énergie du niveau vibrationnel zéro $E_{0,0}$ et l'énergie électronique totale E_0, ne donnant par là qu'une importance secondaire à la détermination précise de l'angle de torsion.

Dans la suite de ce développement on considèrera comme géométrie d'équilibre celle que l'on obtient au stade SCF.

B - STRUCTURE ELECTRONIQUE DU RADICAL H_2NO DANS SA CONFORMATION D'EQUILIBRE

Les caractéristiques énergétiques des conformations d'équilibre du radical H_2NO dans les deux bases de gaussiennes sont rassemblées dans le tableau I.3. Compte tenu de la faible hauteur de la barrière d'inversion on a également considéré, pour la base étendue, les valeurs correspondant à la structure plane.

L'introduction d'orbitales de polarisation dans la base se traduit au niveau des géométries d'équilibre par un abaissement de l'énergie de 0.097817 u.a. soit 61,381 Kcal. En ce qui concerne les énergies orbitales, l'ordre des niveaux n'est pas le même dans les deux bases de gaussiennes. Dans la base réduite, la configuration électronique s'écrit par ordre d'énergie croissante :

$(1a_1\text{-}1a')^2 \ldots (1b_2\text{-}1a'')^2 (5a_1\text{-}5a')^2 (1b_1\text{-}6a')^2 (2b_1\text{-}7a') (2b_2\text{-}2a'')^2$

lors que dans la base étendue on a

$(1a_1\text{-}1a')^2 \ldots (1b_2\text{-}1a'')^2 (5a_1\text{-}5a')^2 (1b_1\text{-}6a')^2 (2b_2\text{-}2a'')^2 (2b_1\text{-}7a')$.

haque niveau est désigné ici par la représentation irréductible du groupe de ymétrie à laquelle l'orbitale moléculaire correspondante appartient (Conformation plane : groupe C_{2v} - Conformation pyramidale : groupe C_s).

L'ordre des niveaux d'énergie dépend donc de la base de fonctions atomiques mais ceux-ci ne sont évidemment pas le facteur déterminant l'énergie totale. A titre d'illustration, on peut vérifier que la somme $\sum_i \frac{1}{2} n_i e_i$ des énergies monoélectroniques e_i compte tenu du nombre d'électrons n_i dans chaque orbitale, donne pour les conformations planes -41.3581 u.a. dans la base réduite et -41.2674 dans la base étendue, c'est-à-dire l'ordre inverse des énergies totales.

Quelleque soit la base utilisée pour le calcul, l'orbitale moléculaire contenant l'électron non-apparié est l'orbitale $(2b_1\text{-}7a')$. C'est une orbitale de type π^* dont le caractère antiliant entre l'azote et l'oxygène apparait nettement si l'on compare les coefficients des orbitales atomiques dans les deux conformations planes (tableau II.4). On peut noter à ce sujet que la délocalisation du système π s'étend aux atomes d'hydrogène par l'intermédiaire des orbitales de polarisation p dans la base étendue alors que cela est impossible par construction dans la base réduite.
Dans la géométrie d'équilibre ($\alpha = 17°$) il apparait des composantes non nulles sur les orbitales s. Cette délocalisation supplémentaire ne modifie pas la nature antiliante de l'orbitale entre N et O. D'une façon générale (tableau II.5), l'introduction d'orbitales de polarisation tend à atténuer les écarts entre les diverses populations atomiques partielles n_u de l'orbitale moléculaire simplement occupée. L'électron non-apparié demeure cependant fortement localisé sur l'oxygène ($\simeq$ 0.8 électron).

- La charge atomique portée par les deux hydrogènes est plus forte dans la base étendue que dans la base réduite. Ceci provient essentiellement d'un transfert électronique de l'azote vers les hydrogènes par l'intermédiaire des fonctions d et p ; la charge globale portée par l'atome d'oxygène n'est pratiquement pas affectée par l'extension de la base.

- A titre documentaire, on a calculé un certain nombre d'observables dont il n'existe aucune détermination expérimentale dans le cas particulier du radical H_2NO (tableau II.6). Ces valeurs qui sont à rapprocher des mesures effectuées sur des radicaux nitroxydes stables seront discutées ultérieurement en fonction de la torsion du centre radicalaire.

C - STRUCTURE HYPERFINE DU RADICAL H_2NO DANS SA CONFORMATION D'EQUILIBRE

Les écarts hyperfins calculés pour les conformations d'équilibre du radical H_2NO sont rassemblés dans le tableau II.7. Pour plus de clarté on a porté d'une part les valeurs de la contribution directe a_d et, d'autre part, les valeurs de la contribution de polarisation de spin a_{sp} obtenues par perturbation dans les deux bases d'états excités que l'on a considérées (o.m. canoniques - o.m. localisées).

Le spectre de Résonance Paramagnétique Electronique du radical H_2NO (18, 19) traduit l'intéraction hyperfine du spin électronique avec un noyau d'azote (a_N = 11.9 Oe) et deux protons équivalents (a_H = 11.9 Oe) ; l'écart hyperfin dû à l'oxygène n'est pas connu. Comme dans la plupart des cas, le signe des couplages n'a pu être déterminé pour ce radical de faible durée de vie. On sait cependant qu'il est positif pour l'azote et négatif pour l'oxygène dans les nitroxydes stables (20).

- L'écart hyperfin dû à l'azote est trouvé positif en accord avec l'expérience quelleque soit la base de gaussiennes ; il est cependant numériquement inférieur à la valeur expérimentale.(*)

- L'écart hyperfin dû à l'oxygène est trouvé négatif,également en accord avec l'expérience,aussi bien dans la base réduite que dans la base polarisée. Ce signe moins est dû aux caractéristiques nucléaires de O_{17}. Si l'on admet pour H_2NO une valeur de l'ordre de -20 Oe par analogie avec les composés dans lesquels le couplage avec l'oxygène a été mesuré (20, 23) on obtient un résultat plus proche de la "détermination expérimentale" lorsque la base contient des orbitales de polarisation.

- L'écart hyperfin dû à l'hydrogène est toujours trouvé négatif et en très bon accord numérique avec l'expérience. Ce signe négatif est par ailleurs cohérent avec celui que prédisent les théories semi-empiriques de la polarisation de spin (24, 25).

(*) Il peut être intéressant de remarquer à ce propos que l'expérience de RPE a été réalisée dans un solvant très polaire et donneur de liaisons hydrogène (méthanol - eau). Le couplage a_N mesuré est donc très vraisemblablement supérieur de 1 à 1,5 Oe au couplage dans le nitroxyde isolé si l'on se réfère aux études des effets de solvants sur la structure hyperfine de ces composés (21, 22). Dans ces conditions,on obtiendrait des valeurs théoriques correctes dans les deux bases qui ont servi à l'optimisation de géométrie, que la polarisation de spin soit calculée à partir des orbitales moléculaires canoniques ou quasi-localisées.

Les trois types de constantes de couplage calculées a_N, a_O et a_H sont essentiellement dûs à la polarisation de spin, même dans la conformation pyramidale ($\alpha = 17°$) car la contribution directe de la délocalisation est toujours faible. Les signes de ces couplages sont corrects dans les deux bases de fonctions atomiques utilisées, que le calcul de perturbation soit effectué à partir des états excités construits sur les orbitales moléculaires canoniques ou localisées. D'une façon générale les trois couplages avec l'azote, l'oxygène et les hydrogènes calculés en base polarisée sont en meilleur accord avec l'expérience.

Remarque :

La contribution de la polarisation de spin n'a pas pu être évaluée avec la base utilisée dans l'étude sans contrainte de spin (17). La valeur du produit des orbitales moléculaires $\varphi_d(\vec{r})\ \varphi_{v^*}(\vec{r})$ qui apparait dans le calcul (I-64) est inférieure à 10^{-6} au niveau des noyaux de l'oxygène et des deux hydrogènes.

III - H_2CO^- : LE PLUS SIMPLE DES RADICAUX CETYLES

A - CONFORMATION DU RADICAL H_2CO^-

On exposera successivement les résultats obtenus au stade SCF puis au stade de l'intéraction de configuration.

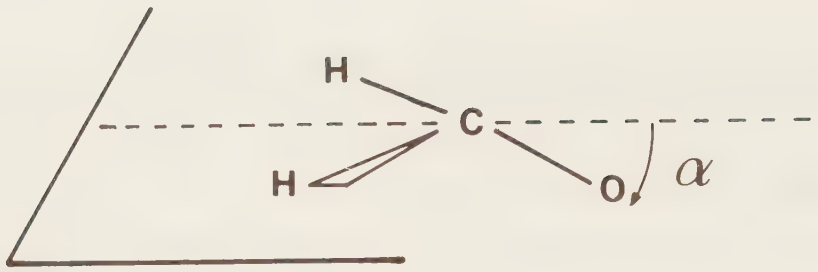
1) Conformation du radical au stade SCF

a) Recherche de la géométrie en base réduite (7s,3p/3s)

La géométrie postulée comme point de départ de l'optimisation (CO = 1.34 Å ; CH = 1.12 Å ; $\widehat{HCH}$ = 119°) provient des données expérimentales sur la molécule neutre de formaldehyde (26, 27) à l'exception de la distance carbone-oxygène. Pour celle-ci on a pris la longueur de liaison azote-oxygène issue de l'optimisation de géométrie du radical iso-électronique H_2NO avec la même base de gaussiennes.

Le processus d'optimisations successives des différents paramètres structuraux est donné dans le tableau II.9 avec les valeurs de l'énergie totale calculées pour les diverses conformations du radical. On a d'abord recherché la forme plane d'énergie minimale en commençant par la liaison CH et l'on a trouvé un minimum d'énergie pour une longueur de 1.09 Å . Cette longueur de liaison fixée on a fait varié indépendamment, la distance CO d'une part,en maintenant un angle de 119° entre les deux liaisons CH et l'angle $\widehat{HCH}$ d'autre part, en conservant la valeur de 1.34 Å pour la liaison CO. On obtient ainsi la géométrie plane d'énergie minimale pour une distance CO de 1.33 Å et un angle $\widehat{HCH}$ de 117°5.

En partant de cette géométrie on a recherché ensuite l'existence d'une forme non plane de plus basse énergie.



L'étude de la déviation hors du plan de la liaison CO conduit à une géométrie d'équilibre pyramidale : CO = 1.33 Å ; CH = 1.09 Å ; $\widehat{HCH}$ = 117°5 ; α = 24°. La hauteur de la barrière d'inversion calculée est de 0.446 Kcal ou 156 cm^{-1}. Pour obtenir confirmation de ce résultat on a repris l'optimisation de la géométrie en utilisant comme pour H_2NO une base comportant des fonctions de polarisation p sur les hydrogènes et d sur les autres atomes.

b) Recherche de la géométrie en base polarisée

(7s, 3p, 1d/3s, 1p).

On a pris comme point de départ des calculs en base polarisée la longueur de liaison CH = 1.09 Å déterminée au cours de l'étude en base réduite. L'optimisation de géométrie a porté en premier lieu sur la liaison carbone-oxygène qui caractérise les radicaux cétyles. On a trouvé un minimum d'énergie pour une distance CO = 1.30 Å, plus petite de 0.03 Å que dans les calculs sans orbitales de polarisation (tableau II.10).

En prenant cette longueur de liaison CO et en faisant varier l'angle des deux liaisons CH on a obtenu la géométrie plane d'énergie minimale qui correspond à un angle $\widehat{HCH}$ de 116°5. L'étude de la torsion du centre radicalaire conduit à une géométrie d'équilibre pyramidale : CO = 1.30 Å ; CH = 1.09 Å ; $\widehat{HCH}$ = 116°5 ; α = 27°. La hauteur de la barrière d'inversion calculée est de 0.875 Kcal ou 306 cm^{-1} soit le double de la valeur obtenue dans le calcul en base réduite.

Contrairement à ce qui se passe pour le radical aminoxyle, l'addition de fonction d et p à la base réduite ne conduit pas à une réduction de symétrie ($c_{2v} \rightarrow c_s$) de la géométrie d'équilibre. La conformation

pyramidale est toujours la conformation la plus stable. Aucune détermination de structure n'ayant été réalisée dans le cas des radicaux cétyles on ne peut pas comparer les géométries obtenues à des données expérimentales.

2) Conformation du radical au stade de l'intéraction de configuration

La méthode de perturbation utilisée permet d'obtenir une correction à l'énergie du second ordre (I-67) provenant de l'intéraction de configuration avec les états monoexcités responsables de la polarisation de spin. Les énergies de perturbation sont données dans le tableau II.11 en ce qui concerne les conformations d'équilibre et dans le tableau II.16 pour les valeurs de l'angle α postulées dans les différentes conformations pyramidales que l'on a calculées.

Ces corrections à l'énergie représentent environ 0.01 % de l'énergie totale. Elles sont plus importantes en base polarisée qu'en base réduite ; pour une base donnée elles sont plus fortes lorsque le calcul est effectué à partir des orbitales moléculaires localisées.

La barrière d'inversion calculée au stade SCF étant bien plus faible que l'énergie de perturbation, on doit reconsidérer la géométrie de H_2CO^- si l'on désire tenir compte de l'intéraction de configuration. Lorsque le calcul de perturbation est mené dans la base des états excités localisés avec des fonctions de polarisation, la correction à l'énergie du second ordre suit pratiquement la même évolution que l'énergie SCF en fonction de la torsion du centre radicalaire. La conformation d'équilibre est donc peu modifiée mais la barrière d'inversion est augmentée sensiblement. Dans les autres cas les énergies de perturbation sont telles que l'on enregistre un abaissement de l'angle de torsion du centre radicalaire et de la barrière d'inversion.

Les résultats se résument ainsi :

Base de fonctions atomiques		α	barrière d'inversion (Kcal/mole)
base réduite			
au stade SCF		24°	0.446 Kcal
après perturbation	o.m. canoniques	22°	0.372 Kcal
	o.m. localisées	22°	0.337 Kcal
base polarisée			
au stade SCF		27°	0.875 Kcal
après perturbation	o.m. canoniques	27°	0.852 Kcal
	o.m. localisées	25°	1.547 Kcal

L'intéraction de configuration ne modifie pas de façon singificative les valeurs du traitement self-consistant. Les résultats ne dépendent pas d'une façon critique de la base de fonctions gaussiennes utilisée. On peut donc prévoir une géométrie pyramidale pour le radical anion du formaldehyde avec un angle de torsion de 22-27° et une barrière d'inversion de l'ordre de 0.8 à 1.5 Kcal/mole.

Par la suite on appellera géométrie d'équilibre celle que l'on obtient au stade SCF.

B - STRUCTURE ELECTRONIQUE DU RADICAL H_2CO^- DANS SA CONFORMATION D'EQUILIBRE

Les caractéristiques énergétiques des conformations d'équilibre du radical H_2CO^- dans les deux bases de gaussiennes sont rassemblées dans le tableau II.11. Compte tenu de la hauteur relativement faible de la barrière d'inversion on a également porté les valeurs correspondant aux conformations planes.

L'introduction d'orbitales de polarisation dans la base se traduit au niveau des géométries d'équilibre pyramidales par une stabilisation de l'énergie totale de 0.066257 u.a. soit 41.577 Kcal. En ce qui concerne les énergies orbitales, l'ordre est identique dans les deux bases de gaussiennes. Si l'on désigne chaque niveau par la représentation irréductible du groupe de symétrie (C_{2v}-C_s) qui lui est associée la configuration électronique s'écrit par ordre d'énergies croissantes :

$$(1a_1\text{-}1a')^2 \ldots (1b_2\text{-}1a")^2 (5a_1\text{-}5a')^2 (1b_1\text{-}6a')^2 (2b_2\text{-}2a")^2 (2b_1\text{-}7a')$$

Cette configuration ne diffère de celle du formaldehyde excité $n\text{-}\pi^*$ (28)

$$(1a_1\text{-}1a")^2 \ldots (1b_2\text{-}1a")^2 (5a_1\text{-}5a')^2 (1b_1\text{-}6a')^2 (2b_2\text{-}2a") (2b_1\text{-}7a')$$

que par la présence d'un électron supplémentaire dans le niveau ($2b_2$-2a"). Le formaldehyde qui est plan dans son état fondamental, possède une géométrie pyramidale dans les états excités envisagés (29)

- dans l'état singulet ($n\text{-}\pi^*$)

  CO = 1.29 Å ; CH = 1.10 Å ; $\widehat{HCH}$ = 120° ; α = 19°5

- dans l'état triplet ($n\text{-}\pi^*$)

  CO = 1.28 Å ; CH = 1.10 Å ; $\widehat{HCH}$ = 116° ; α = 38°5

La barrière d'inversion est estimée à 400 cm^{-1} environ, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que la barrière calculée en base polarisée (306 cm^{-1}) pour H_2CO^-.

La géométrie du radical anion obtenue par les calculs en base polarisée est très proche de ces résultats, l'angle de torsion α = 27° étant intermédiaire entre les valeurs correspondant aux états excités singulet et triplet de la molécule neutre. L'approximation selon laquelle l'électron "n" n'aurait qu'une influence minime sur la géométrie de la molécule (3_0) apparaît donc justifiée.

- L'orbitale ($2b_1$-$7a'$) contenant l'électron non-apparié est une orbitale π^* antiliante entre le carbone et l'oxygène ainsi que le montrent les coefficients des fonctions atomiques dans les deux structures planes ; la délocalisation s'étend jusque sur les hydrogènes dans le cas de la base polarisée (tableau II.12). Dans les conformations pyramidales, il apparait une délocalisation supplémentaire dans les orbitales s des différents atomes ne changeant pas les caractéristiques essentielles des deux orbitales moléculaires de symétrie (b_1-a').

- Quelleque soit la base de gaussiennes utilisée, l'électron non-apparié est plus localisé sur l'atome central de carbone que sur l'oxygène. L'introduction d'orbitales de polarisation donne lieu cependant à un transfert électronique du carbone vers l'oxygène (tableau II.13). La charge négative due à la présence d'un électron excédentaire dans le système moléculaire est en grande partie (0,7 à 0,9 électron) concentrée sur l'oxygène, conformément à la formule chimique habituelle.

- A titre indicatif on a calculé un certain nombre d'observables dont il n'existe aucune détermination expérimentale dans le cas du radical H_2CO^- (tableau II.14). Ces valeurs seront discutées ultérieurement en fonction de la torsion du centre radicalaire.

C - STRUCTURE HYPERFINE DU RADICAL H_2CO^- DANS SA CONFORMATION D'EQUILIBRE

Les écarts hyperfins calculés pour les conformations d'équilibre du radical H_2CO^- ainsi que pour les conformations planes sont rassemblés dans le tableau II.15. On a distingué la contribution directe a_d aux écarts hyperfins et la contribution de polarisation de spin a_{sp} obtenue par perturbation dans les deux bases d'états monoexcités que l'on a considérées (o.m. canoniques - o.m. localisées).

Le spectre de Résonance Paramagnétique Electronique du radical H_2CO^- traduit l'intéraction hyperfine du spin électronique avec deux protons équivalents : a_H = 16.0 Oe (31,32) ou 14.26 Oe (33) et un atome de carbone -13 a_C = 37.68 Oe (33) ; l'écart hyperfin dû à l'oxygène n'est pas connu. Le signe des couplages n'a pu être déterminé pour ce composé. Il est supposé négatif pour le proton. Par ailleurs on sait qu'il est positif pour le carbone (a_C = + 52.9 Oe) et négatif pour l'oxygène (a_O = -11.1 Oe) dans le radical anion de la di-tertiobutyl cétone (34).

- L'écart hyperfin dû au carbone est trouvé positif, en accord avec l'expérience,dans les deux bases utilisées pour le calcul. La valeur obtenue en base polarisée est en bon accord avec l'expérience compte tenu de la grande sensibilité du couplage à la torsion ainsi qu'on le verra ultérieurement (Chapitre IV).

- L'écart hyperfin dû à l'oxygène est toujours trouvé négatif,également en accord avec la détermination de signe expérimentale ; le résultat numérique est un peu fort en base réduite,par contre on obtient une valeur très satisfaisante du couplage lorsque la base comporte des fonctions de polarisation.

  L'écart hyperfin dû à l'hydrogène enfin, est toujours trouvé négatif comme prévu par les théories semi-empiriques de la polarisation de spin (24, 25) et en très bon accord avec l'expérience sur le plan numérique.

Parmi les constantes de couplage calculées, seule a_O est essentiellement due à la polarisation de spin,même dans les conformations pyramidales. La constante de couplage a_C est due à l'effet additif des deux contributions directe a_d et de polarisation de spin a_{sp} qui dans ce cas sont du même ordre de grandeur. La constante de couplage a_H provient au contraire d'un effet de compensation entre a_d et a_{sp}, la polarisation de spin imposant le signe du couplage. Que le calcul de perturbation soit effectué à partir des états excités construits sur les orbitales moléculaires canoniques ou localisées, les signes des couplages sont corrects quelleque soit la base de fonctions gaussiennes utilisée. D'une façon générale, les écarts hyperfins issus du calcul en base polarisée sont en meilleur accord avec les valeurs expérimentales pour les trois catégories de couplages.

IV - H_2CNO : LE PLUS SIMPLE DES RADICAUX IMINOXYLES

A - CONFORMATION DU RADICAL H_2CNO

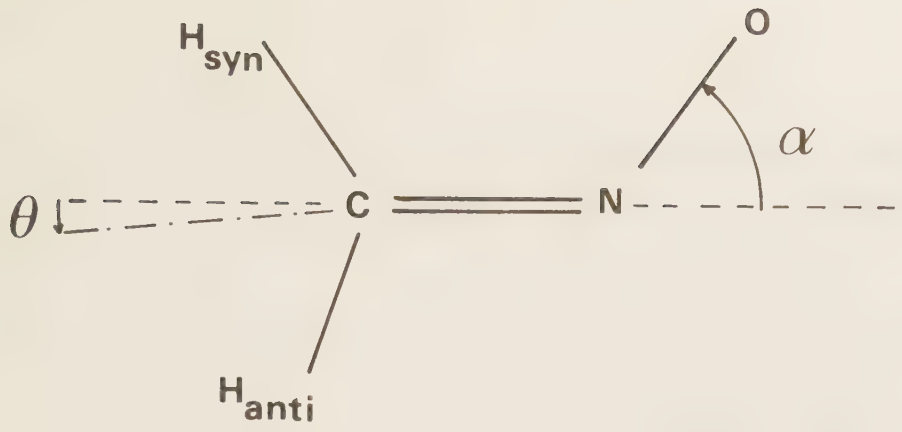
On exposera successivement les résultats obtenus au stade SCF puis au stade de l'intéraction de configuration.

1) Conformation du radical au stade SCF

a) Recherche de la géométrie en base réduite (7s,3p/3s)

Les angles et les distances choisis pour construire la géométrie de départ du processus d'optimisation (CN = 1.29 Å ; NO = 1.28 Å ; CH = 1.085 Å ; $\widehat{HCH}$ = 120° ; $\widehat{CNO}$ = 128°) sont tirés des données expérimentales relatives à l'acétoxime (35) pour la liaison CN et au di-tertio-butyl nitroxyde (15) pour la liaison NO. La géométrie du groupement CH_2 est une moyenne des géométries provenant des études par micro-ondes d'éthylènes substitués (36) et de la N-methyl methyleneimine (37). L'angle $\widehat{CNO}$ provient d'un calcul théorique réalisé sur ce même radical (38) ; la molécule est supposée plane.

Le processus d'optimisations successives des différents paramètres structuraux est donné dans les tableaux II.17a et II.17b avec les valeurs de l'énergie totale du radical pour les différentes conformations calculées. La distance CN qui correspond à une double liaison de la formule chimique habituelle a été optimisée en premier et l'on a trouvé une valeur de 1.26 Å. Pour la distance NO optimisée ensuite on a trouvé un minimum d'énergie correspondant à une longueur de liaison de 1.33 Å. En prenant ces longueurs de liaisons et en conservant l'angle $\widehat{CNO}$ égal à 128° on a fait varier successivement les distances CH et l'angle $\widehat{HCH}$ tout en maintenant une symétrie C_{2v} du fragment $H_2C{=}N$. Le minimum d'énergie a été obtenu pour une longueur de liaison CH de 1.082 Å et un angle entre ces liaisons de 119°5.



La géométrie du fragment H_2CN et la longueur de liaison NO étant fixés on a fait varier l'angle de torsion α du centre radicalaire ($\alpha = 180° - \widehat{CNO}$). La conformation la plus stable correspond à une torsion de 58°. Dans cette conformation, les hydrogènes syn et anti sont dans une disposition géométrique fort différente par rapport à la liaison NO. On peut s'attendre dans ces conditions à ce que la géométrie C_{2v} du fragment H_2CN ne soit pas la plus stable. On a donc considéré une rotation globale du groupement CH_2, les deux hydrogènes restant dans le plan moléculaire. La géométrie d'équilibre correspond à un basculement d'angle $\theta = 4°$ vers la position trans par rapport à la liaison NO. On a donc finalement CN = 1.26 Å ; NO = 1.33 Å ; CH = 1.082 Å ; $\widehat{HCH} = 119°5$; $\widehat{CNO} = 122°$; $\theta_{(trans)} = 4°$. La hauteur de la barrière d'inversion, prise comme différence entre l'énergie de la conformation d'équilibre et l'énergie de la structure linéaire de symétrie C_{2v}, est de 22,895 Kcal ou 8008 cm^{-1}.

b) Recherche de la géométrie en base polarisée (7s, 3P, 1d / 3s, 1p)

L'addition de fonctions de polarisation d sur le carbone, l'azote et l'oxygène et p sur les hydrogènes conduit à une base de dimension trop importante pour que l'on puisse envisager de reprendre l'optimisation de la géométrie du radical. On a cependant effectué deux calculs témoin avec une base comportant des orbitales de polarisation uniquement sur les atomes N et O. Le premier pour la conformation d'équilibre telle qu'elle est obtenue en base réduite, le second en prenant pour longueur de la liaison NO la valeur de 1.27 Å déterminée

par optimisation de la géométrie du radical aminoxyle. Les énergies totales calculées

Géométrie	Energie totale (u.a.)
conformation d'équilibre { NO = 1.27 Å	- 167.895502
NO = 1.33 Å	- 167.866289

montrent une nette tendance à la diminution de la longueur de liaison NO comme on l'avait obtenue auparavant pour le radical H_2NO. Si l'on tient compte également du fait que la distance NO est pratiquement la même dans les deux nitroxydes lorsque les calculs sont effectués avec la même base réduite, il est raisonnable de penser que la liaison NO des iminoxyles est plus courte que 1.33 Å. Cette conclusion ne peut être que qualitative car la base utilisée dans les deux calculs témoin est une base déséquilibrée en raison de l'absence de fonctions de polarisation sur le groupement méthylénique.

c) H_2CNO radical σ ou radical π

On a supposé jusqu'ici que le radical iminoxyle était un radical σ, c'est-à-dire que l'orbitale moléculaire attribuée à l'électron non-apparié était symétrique par rapport au plan de la molécule. L'hypothèse d'un radical π qui serait de type allylique, avec trois électrons sur trois centres (C, N et O) n'est cependant pas à rejeter a priori.

Pour avoir confirmation de la structure σ (ou π) des iminoxyles on a donc calculé le radical H_2CNO dans la conformation d'équilibre ($\alpha = 58°$) et dans la forme linéaire ($\alpha = 0°$) en supposant que l'orbitale moléculaire simplement occupée appartient au système π. Les calculs effectués dans la base réduite fournissent les énergies totales suivantes :

Géométrie	Radical σ	Radical π
Energie de la conformation d'équilibre (u.a.)	-167.764672	-167.742835
Energie de la conformation linéaire (u.a.)	-167.728187	-167.652777

Ces résultats confirment, sans la moindre ambiguité, la nature σ du radical iminoxyle.

La différence d'énergie entre les configurations σ et π est de 13.703 Kcal dans la géométrie d'équilibre et de 47.320 Kcal dans la forme linéaire. L'hypothèse de la configuration π, avancée lors des premières études sur les radicaux iminoxyles (39) et rejetée par la suite en s'appuyant à la fois sur des travaux expérimentaux (40) et des calculs semi-empiriques (41), est donc à écarter définitivement. La configuration π doit être considérée comme un état excité du radical. A ce propos il convient de noter que la géométrie coudée du radical π est plus stable que la géométrie linéaire correspondante.

La différence d'énergie entre la conformation d'équilibre σ et la forme linéaire π est de 70.215 Kcal ce qui rend improbable l'inversion plane du radical par l'intermédiaire de cet état excité. La barrière qui s'oppose à ce mécanisme d'inversion dans le radical H_2CNO est donc celle que l'on a trouvée dans la configuration σ soit 22.895 Kcal, valeur qui est du même ordre de grandeur que la barrière calculée par une méthode également non-empirique (42) pour la methylène-imine H_2CNH (26.2 - 27.9 Kcal).

L'absence de données expérimentales sur la structure des iminoxyles ne permet pas de vérifier la géométrie calculée.

2) Conformation du radical au stade de l'intéraction de configuration

Les corrections à l'énergie au second ordre de perturbation provenant de l'intéraction de configuration avec les états monoexcités responsables de la polarisation de spin sont données dans le tableau II.18 pour la conformation d'équilibre et dans le tableau II.23 pour les différentes valeurs de l'angle $\alpha = (180° - \widehat{CNO})$ envisagées dans l'optimisation de géométrie.

Ces corrections à l'énergie qui représentent moins de 0,01 % de l'énergie électronique du système sont inférieures à la barrière d'inversion calculée au stade SCF. Elle sont de moins en moins importantes à mesure que l'angle α augmente. Il en résulte un abaissement de la barrière d'inversion et une diminution d'environ 2° de la torsion du centre radicalaire par rapport aux résultats du calcul SCF.

Les résultats se résument ainsi :

	α	barrière d'inversion(Kcal/mole
Base réduite		
au stade SCF	58°	22.895
o.m. canoniques	56°	18.695
après perturbation		
o.m. localisées	56°	19.617

L'intéraction de configuration avec les états monoexcités ne modifie pas de façon sensible la géométrie obtenue au stade SCF, que le traitement de perturbation soit effectué à partir des orbitales moléculaires canoniques ou localisées. Cette étude, effectuée avec une base de gaussiennes sans fonctions de polarisation, conduit à proposer un angle $\widehat{CNO}$ d'environ 122° pour le radical H_2CNO et une barrière d'inversion de l'ordre de 19 à 23 Kcal.

Par la suite, on appellera géométrie d'équilibre celle que l'on obtient au stade SCF.

B - STRUCTURE ELECTRONIQUE DU RADICAL H_2CNO DANS SA CONFORMATION D'EQUILIBRE

Les caractéristiques énergétiques de la conformation d'équilibre du radical H_2CNO sont rassemblées dans le tableau II.18.

Si l'on désigne chaque niveau par la représentation irréductible du groupe de symétrie C_s qui lui est associée, la configuration électronique s'écrit par ordre d'énergies croissantes :

$$(1a')^2 \ldots (8a')^2 (1a'')^2 (9a')(10a')^2 (2a'')^2$$

L'orbitale moléculaire (9a') simplement occupée n'est pas l'orbitale qui possède la plus haute énergie monoélectronique contrairement à l'habitude largement répandue par la pratique des méthodes de calcul semi-empiriques où l'on peuple les niveaux électroniques par ordre d'énergies croissantes. Le calcul INDO des iminoxyles (43) est justement un exemple typique du cas où l'on a de sérieuses difficultés avec l'ordre énergétique des orbitales doublement et simplement occupées.

- L'orbitale moléculaire contenant l'électron non-apparié n'a pratiquement que des composantes atomiques p sur l'azote et l'oxygène (tableau II.19). On peut la considérer en bonne première approximation comme une orbitale pseudo-π dans le plan moléculaire et antiliante entre N et O. L'électron non-apparié est fortement localisé sur l'oxygène (0.9 électron) ainsi que le montre l'analyse de population donnée dans le tableau II.20.

- La répartition des populations atomiques π (Q_y) montre un transfert électronique de l'oxygène vers le reste de la molécule. Celui-ci s'interprète aisément si l'on considère le résultat que donne un calcul de perturbation du type PCILO à partir d'une fonction totalement localisée décrivant le système π à l'aide d'un doublet p_π de l'oxygène et d'une liaison π carbone-azote. En effet les seules excitations à considérer au premier ordre sont celles qui impliquent un transfert électronique du doublet vers l'antiliante de la liaison CN, le transfert en retour vers l'oxygène étant impossible puisqu'il n'existe pas d'orbitale antiliante associée à un doublet libre.

Le transfert électronique dans le système σ est plus important que dans le système π. Comme il s'effectue dans le sens opposé il en résulte un net transfert de charge vers l'oxygène.

- A titre documentaire on a calculé un certain nombre d'observables dont il n'existe aucune détermination expérimentale dans le cas particulier du radical H_2CNO (tableau II.21). Ces valeurs seront discutées ultérieurement en fonction de la torsion du centre radicalaire.

C - STRUCTURE HYPERFINE DU RADICAL H_2CNO DANS SA CONFORMATION D'EQUILIBRE

Les écarts hyperfins calculés dans la conformation d'équilibre du radical H_2CNO sont rassemblés dans le tableau II.22. On a porté la contribution directe a_d et la contribution de polarisation de spin a_{sp} obtenue par perturbation dans les deux bases d'états excités que l'on a considérées (o.m. canoniques - o.m. localisées). Les résultats obtenus par P. MILLIE (12) dans un calcul en base double- zeta du radical H_2CNO (CH = 1.29 Å ; NO = 1.23 Å ; CH = 1.085 Å ; $\widehat{HCN}$ = 120° ; $\widehat{CNO}$ = 128°) sont également donnés dans ce tableau à titre de comparaison.

Le spectre de Résonance Paramagnétique Electronique du radical H_2CNO (44) traduit l'intéraction hyperfine du spin électronique avec un noyau d'azote (a_N = 33.3 Oe.) et deux protons inéquivalents (a_H = 26.2 Oe et a_H = 2.8 Oe). Ces couplages sont respectivement attribués aux hydrogènes H_{syn} et H_{anti} d'après des études expérimentales sur des radicaux iminoxyles de structures plus complexe (40,45,46) et des calculs semi-empiriques sur le radical H_2CNO lui-même (41,47).Les écarts hyperfins dûs au carbone et à l'oxygène ne sont pas connus dans ce composé et le signe des couplages observés n'est pas déterminé.

Les écarts hyperfins calculés sont très loin de l'expérience, particulièrement en ce qui concerne les hydrogènes. Les résultats obtenus dans le calcul en base double-zeta, avec une distance NO plus courte (1.23 Å au lieu de 1.33 Å) ne sont pas meilleurs.

Cet écart important entre valeurs théoriques et expérimentales peut être attribué d'abord à la nature des bases gaussiennes utilisées dans ces calculs. En effet, ni la base réduite, ni la base double-zeta ne contiennent de fonctions de polarisation dont le rôle est apparu essentiel pour l'obtention de bonnes valeurs des constantes de couplage dans les radicaux H_2NO et H_2CO^-. Les fonctions d'onde calculées sont vraisemblablement valables sur le plan énergétique car l'addition d'orbitales de polarisation n'améliorerait probablement pas l'énergie de façon significative si l'on se réfère aux études précédentes. Ces fonctions d'onde sont cependant nettement insuffisantes pour le calcul d'une propriété locale telle que les constantes de couplage électron-noyaux.

On peut également penser que les contributions directe et de polarisation de spin ne permettent pas à elles seules de rendre compte des écarts hyperfins dans cette catégorie de radicaux libres. En d'autres termes, il faudrait poursuivre le développement en série de perturbation à un ordre supérieur, c'est-à-dire tenir compte de la contribution de la corrélation électronique comme dans le calcul des termes de couplage spin-spin en Résonance Magnétique Nucléaire (48, 49, 50, 51).

V - COMPARAISON DES RADICAUX ELEMENTAIRES - CONCLUSION

La détermination de la géométrie des radicaux élémentaires H_2NO, H_2CO^-, et H_2CNO avec la même base réduite de fonctions gaussiennes conduit a une même valeur de 1.33 - 1.34 Å pour les longueurs des liaisons CO et NO qui caractérisent le centre radicalaire de ces trois composés. L'addition de fonctions de polarisation dans la base atomique améliore nettement les résultats en ce sens que les géométries ainsi obtenues, tant sur le plan des distances interatomiques (CO = 1.30 Å ; NO = 1.27 Å) que des angles de torsion (H_2CO^- : $\alpha = 27°$; H_2NO : $\alpha = 17°$) correspondent mieux aux valeurs attendues d'après les résultats expérimentaux sur des molécules voisines.

L'intéraction de configuration avec les états monoexcités fournit une correction à l'énergie au second ordre de perturbation qui n'excède jamais 0,02 % de l'énergie totale, ce qui n'entraîne pas de modification sensible de la géométrie calculée au stade SCF.

Là, s'arrêtent les caractères communs à ces trois radicaux.

La barrière d'inversion du radical H_2CNO qui correspond à l'inversion plane d'un atome lié à deux voisins est de l'ordre de 22 Kcal. Dans les radicaux H_2CO^- et H_2NO cette barrière qui correspond à l'inversion pyramidale d'un atome lié à trois voisins n'est que de 0.1 à 1.5 Kcal. Ce comportement n'est d'ailleurs pas caractéristique des systèmes à électrons non-appariés ainsi que l'a montré l'analyse conformationnelle théorique de nombreux dérivés du type $H_2C = AB$ (42).

La structure électronique de ces composés est également différente. En effet, H_2CNO est un radical σ alors que H_2NO et H_2CO^- apparaissent comme des radicaux π -ou pseudo π - la séparation σ-π étant pratiquement maintenue dans les orbitales moléculaires bien que les conformations d'équilibre soient pyramidales. Il existe cependant un point commun aux deux nitroxydes : l'électron non-apparié est fortement localisé dans les orbitales p de l'oxygène par opposition au cetyle où cet électron est plus localisé dans les orbitales p de l'atome central de carbone.

Les écarts hyperfins calculés en base polarisée sont en bon accord avec les données expérimentales, à la fois pour le signe et l'ordre de grandeur, dans le cas des radicaux π H_2NO et H_2CO^-. En outre, les valeurs obtenues pour ces deux radicaux π sont cohérentes ainsi que le montrent les rapports des écarts hyperfins expérimentaux et théoriques relatifs aux noyaux d'oxygène et d'hydrogène .

	Expérience	o.m. canoniques	o.m. localisées
$a_H(H_2NO)/a_H(H_2CO^-)$	0.75	0.85	0.79
$a_O(H_2NO)/a_O(H_2CO^-)$	1.8	1.7	2.4

La qualité des résultats numériques laisse à désirer quand on utilise une base double-zeta dans la couche de valence ce qui est particulièrement net dans le cas du radical σ H_2CNO. L'influence des orbitales de polarisation, tant sur la géométrie que sur les constantes de couplages calculées, apparait plus importante dans les systèmes radicalaires que dans les systèmes à couches complètes. Ceci semble principalement dû au fait que l'électron non-apparié dans H_2NO ou H_2CO^- occupe une orbitale moléculaire généralement vide dans les molécules habituelles telles que H_2CO. Cette fonction conserve une valeur non négligeable assez loin des noyaux et se trouve donc mieux représentée lorsque la base comprend des fonctions de polarisation d ou p qui couvrent bien cette zone de l'espace.

Les bases gaussiennes ne doivent pas être considérées comme les seules responsables des difficultés des calculs théoriques non-empiriques a reproduire les valeurs expérimentales des couplages. La méthode même d'obtention de la fonction d'onde est en cause. En effet, le calcul variationnel nous assure la meilleure fonction d'onde pour une observable globale du système : l'énergie. C'est une fonction moyenne qui n'est pas adaptée à la description des singularités locales au niveau des noyaux. De plus, le calcul des constantes de couplages est limité au premier ordre de perturbation alors que l'on a montré qu'il était nécessaire d'aller à un ordre plus élevé pour rendre compte des propriétés magnétiques des atomes et plus spécialement de l'azote (51).

L'emploi d'une base polarisée apporte bien une amélioration dans le calcul des radicaux libres mais elle est cependant insuffisante. Avant de poursuivre dans la voie de l'amélioration des bases il apparait maintenant primordial de considérer les effets de la correlation électronique sur les constantes de couplage.

TABLEAU II-1 : H_2NO - Optimisation de la géométrie (base réduite)

Paramètres géométriques (Å)				Energie totale (u.a.)
NO	NH	$\widehat{HNH}$		
Optimisation de la distance NO				
1.28	1.02	120°		-130.024024
1.31				-130.026131
1.34				-130.026675
1.37				-130.025904
Optimisation de l'angle $\widehat{HNH}$				
1.34	1.02	110°		-130.021114
		115°		-130.024754
		120°		-130.026675
		123°		-130.027040
		125°		-130.026966
Optimisation de la distance NH				
1.34	0.96	123°		-130.024041
	0.99			-130.027416
	1.00			-130.027677
	1.02			-130.027040
Torsion du centre radicalaire				
1.34	1.00	123°	$\alpha = 0°$	-130.027677
			$\alpha = 10°$	-130.027647
			$\alpha = 20°$	-130.027426
			$\alpha = 30°$	-130.026646
			$\alpha = 45°$	-130.023136
			$\alpha = 60°$	-130.014727
Géométrie optimisée				
1.34	1.00	123°	$\alpha = 0°$	-130.027677

TABLEAU II-2 : H_2NO - Optimisation de la géométrie (base polarisée)

Paramètres géométriques (Å)				Energie totale (u.a.)
NO	NH	$\widehat{HNH}$		
Optimisation de la distance NO				
1.23	1.00	123°		-130.123373
1.27				-130.125392
1.28				-130.125215
1.31				-130.123745
1.34				-130.120630
1.37				-130.116236
Optimisation de l'angle $\widehat{HNH}$				
1.27	1.00	120°		-130.125311
		123°		-130.125392
		125°		-130.125128
Torsion du centre radicalaire				
1.27	1.00	123°	$\alpha = 0°$	-130.125392
			$\alpha = 10°$	-130.125453
			$\alpha = 17°$	-130.125494
			$\alpha = 20°$	-130.125474
			$\alpha = 25°$	-130.125336
			$\alpha = 30°$	-130.124998
			$\alpha = 45°$	-130.121864
			$\alpha = 60°$	-130.113424
Vérification de la distance NO				
1.25	1.00	123°	$\alpha = 17°$	-130.124823
1.27				-130.125494
1.29				-130.125253
Géométrie optimisée				
1.27	1.00	123°	$\alpha = 17°$	-130.125494

TABLEAU II-3 : H_2NO - Caractéristiques énergétiques des conformations d'équilibre (u.a.)

	base réduite	base polarisée	
	$\alpha = 0^o$	$\alpha = 0°$	$\alpha = 17°$
Energies orbitales			
$1a_1$-1a'	-20.6370	-20.6092	-20.6095
$2a_1$-2a'	-15.6364	-15.6341	-15.6341
$3a_1$-3a'	- 1.3918	- 1.4147	- 1.4166
$4a_1$-4a'	- 1.0323	- 1.0156	- 1.0147
$1b_2$-1a''	- 0.7560	- 0.7498	- 0.7507
$5a_1$-5a'	- 0.6332	- 0.6418	- 0.6414
(π) $1b_1$-6a'	- 0.5336	- 0.5383	- 0.5388
(n) $2b_2$-2a''	- 0.4905	- 0.4539	- 0.4540
(π^*) $2b_1$-7a'	- 0.4947	- 0.4201	- 0.4243
Energie cinétique	131.083405	130.441564	130.459007
Répulsion électronique	81.329524	82.962481	82.983798
Energie totale SCF	-130.027677	-130.125392	-130.125494
Energie de perturbation (états monoexcités)			
o.m. canoniques	- 0.007824	- 0.014587	- 0.014565
o.m. localisées	- 0.008010	- 0.015426	- 0.015349
Energie totale après perturbation			
o.m. canoniques	-130.035501	-130.139979	-130.140059
o.m. localisées	-130.035687	-130.140818	-130.140843

TABLEAU II-4 : H_2NO - Orbitales moléculaires de type π

	base réduite				base polarisée			
Conformations planes optimisées								
	o.m. $(1b_1-6a')$		o.m.$(2b_1-7a')$			o.m.$(1b_1-6a')$		o.m.$(2b_1-7a')$	
N_y	0.4713	0.5426	-0.2616	-0.3501	N_y	0.4445	0.4880	-0.3053	-0.4070
					N_{yz}	0.0194		0.0236	
O_y	0.2091	0.1749	0.5746	0.5570	O_y	0.2578	0.2181	0.5426	0.5569
					O_{yz}	-0.0261		-0.0033	
					H_y	0.0192		-0.0171	
Conformations d'équilibre									
						o.m.$(2b_1-7a')$			
N_s	-0.0138	0.0193	0.0437		N_{xx}	0.0023		N_{yz}	0.0235
N_y	-0.2986	-0.3988			N_{yy}	0.0021		N_{zz}	0.0026
N_z	-0.0228	-0.0273							
O_s	0.0019	-0.0053	0.0082		O_{xx}	-0.0011		O_{yz}	-0.0037
O_y	0.5444	0.5575			O_{yy}	-0.0006		O_{zz}	-0.0020
O_z	0.0144	0.0090							
H_s	-0.0277	H_x	0.0014		H_y	-0.0163		H_z	-0.0010

TABLEAU II-5 : H_2NO - Caractéristiques électroniques des conformations d'équilibre : Populations atomiques Q et populations partielles n_u de l'orbitale ($2b_1$-$7a'$)

		base réduite α = 0°		base polarisée α = 0°		base polarisée α = 17°	
		Q	n_u	Q	n_u	Q	n_u
Azote	s	3.4160		3.1124		3.1196	0.0018
	x	1.2656		1.2154		1.2149	
	y	1.8313	0.1679	1.7211	0.2408	1.7121	0.2297
	z	0.8910		0.9422		0.9417	0.0016
	xx			0.0935		0.0937	
	xy					0.0009	
	xz			0.0254		0.0244	
	yy			0.0549		0.0560	0.0001
	yz			0.0080	0.0046	0.0082	0.0046
	zz			0.1218		0.1208	0.0001
Total		7.4038	0.1679	7.2946	0.2454	7.2922	0.2379
Oxygène	s	3.9721		3.6421		3.6425	
	x	1.9718		1.9575		1.9586	
	y	1.1687	0.8321	1.2381	0.7483	1.2314	0.7544
	z	1.1418		1.1767		1.1825	0.0003
	xx			0.0686		0.0686	
	xy					0.0000	
	xz			0.0027		0.0027	
	yy			0.0648		0.0648	
	yz			0.0060	-0.0002	0.0060	-0.0002
	zz			0.0864		0.0865	
Total		8.2545	0.8321	8.2430	0.7481	8.2436	0.7545
Hydrogène	s	0.6709		0.6907		0.6919	0.0008
	x			0.0204		0.0205	
	y			0.0134	0.0033	0.0132	0.0030
	z			0.0067		0.0065	
Total		0.6709		0.7312	0.0033	0.7321	0.0038

TABLEAU II-6 : H_2NO - Observables électroniques des conformations d'équilibre

	base réduite	base polarisée	
	$\alpha = 0°$	$\alpha = 0°$	$\alpha = 17°$
Moment dipolaire (Debye)	2.853	2.994	2.961
Potentiels d'ionisation (eV.)			
π^*	13.462	11.432	11.546
n	13.347	12.351	12.354
π	14.520	14.648	14.662
Transitions électroniques (eV. - λ mμ)	2.226	2.681	2.618
$n-\pi^*$	[557]	[462]	[473]
$\pi-\pi^*$	8.787	8.742	8.740
	[141]	[142]	[142]

TABLEAU II-7 : H_2NO - Ecarts hyperfins dans les conformations d'équilibre (Oe.)

		base réduite $\alpha = 0°$	base polarisée $\alpha = 0°$	base polarisée $\alpha = 17°$	Expérience (a,b)
Azote	a_d	0.0	0.0	1.34	
	a_{sp} o.m. canoniques	5.79	4.93	4.85	
	a_{sp} o.m. localisées	5.93	5.09	4.75	$a_N = (+)11.9$
	a o.m. canoniques	5.79	4.93	6.19	
	a o.m. localisées	5.93	5.09	6.09	
Oxygène	a_d	0.0	0.0	-0.08	
	a_{sp} o.m. canoniques	-67.83	-32.94	-32.96	
	a_{sp} o.m. localisées	-73.49	-41.28	-41.62	$a_O \simeq (-)20$
	a o.m. canoniques	-67.83	-32.94	-33.04	
	a o.m. localisées	-73.49	-41.28	-41.70	
Hydrogène	a_d	0.0	0.0	1.06	
	a_{sp} o.m. canoniques	-7.68	-9.06	-7.93	
	a_{sp} o.m. localisées	-9.56	-11.35	-10.00	$a_H = (-)11.9$
	a o.m. canoniques	-7.68	-9.06	-6.87	
	a o.m. localisées	-9.56	-11.35	-8.94	

(a) C.W.J. GUTCH et W.A. WATERS
J. Chem. Soc., p 751 (1965)

(b) J.Q. ADAMS, S.W. NICKSIC et J.R. THOMAS
J. Chem. Phys., 45, 654 (1966)

TABLEAU II-8 : H_2NO - Energies totales après perturbation (u.a.)

α°	o	10	20	30	45	60
Energie totale SCF	-130.027677	-130.027647	-130.027426	-130.026646	-130.023136	-130.014727
	-130.125392	-130.125453	-130.125474	-130.124998	-130.121864	-130.113424
Energie de perturbation (états monoexcités)						
o.m. canoniques	- 0.007824	- 0.007806	- 0.007738	- 0.007592	- 0.007242	- 0.006782
	- 0.014587	- 0.014588	- 0.014549	- 0.014450	- 0.014147	- 0.013757
o.m. localisées	- 0.008010	- 0.007994	- 0.007932	- 0.007797	- 0.007463	- 0.007017
	- 0.015426	- 0.015387	- 0.015323	- 0.015186	- 0.014828	- 0.014451
Energie totale après perturbation						
o.m. canoniques	-130.035501	-130.035453	-130.035164	-130.034238	-130.030378	-130.021509
	-130.139979	-130.140041	-130.140023	-130.139448	-130.136011	-130.127181
o.m. localisées	-130.035687	-130.035641	-130.035358	-130.034443	-130.030599	-130.021744
	-130.140818	-130.140840	-130.140797	-130.140184	-130.136692	-130.127875

Toutes les entrées sont doubles : les valeurs supérieures correspondent à la base réduite, les valeurs inférieures à la base polarisée.

TABLEAU II-9 : H_2CO^- - Optimisation de la géométrie (base réduite)

Paramètres géométriques (Å)				Energie totale (u.a.)
CO	CH	$\widehat{HCH}$		
Optimisation de la distance CH				
1.34	1.04	119°		-113.461855
	1.08			-113.465228
	1.09			-113.465309
	1.10			-113.465118
	1.12			-113.463974
Optimisation de la distance CO				
1.31	1.09	119°		-113.464886
1.33				-113.465357
1.34				-113.465309
1.37				-113.464139
1.40				-113.461648
1.43				-113.459127
Optimisation de l'angle $\widehat{HCH}$				
1.34	1.09	115°		-113.465141
		119°		-113.465309
		122°		-113.464102
		125°		-113.463680
Torsion du centre radicalaire				
1.33	1.09	117°5	$\alpha = 0$	-113.465440
			$\alpha = 10°$	-113.465685
			$\alpha = 20°$	-113.466106
			$\alpha = 24°$	-113.466150
			$\alpha = 30°$	-113.465884
			$\alpha = 45°$	-113.462140
			$\alpha = 60°$	-113.451694
Géométrie optimisée				
1.33	1.09	117°5	$\alpha = 24°$	-113.466150

TABLEAU II-10 : H_2CO^- - Optimisation de la géométrie plane (base polarisée)

Paramètres géométriques (Å)				Energie totale (u.a.)
CO	CH	$\widehat{HCH}$		
Optimisation de la distance CO				
1.25	1.09	119°		-113.527784
1.28				-113.530348
1.30				-113.530809
1.31				-113.530708
1.34				-113.529225
1.37				-113.526209
1.40				-113.521931
1.43				-113.516633
Optimisation de l'angle $\widehat{HCH}$				
1.30	1.09	115°		-113.530943
		116°5		-113.531012
		117°5		-113.530978
		119°		-113.530809
Torsion du centre radicalaire				
1.30	1.09	116°5	$\alpha = 0°$	-113.531012
			$\alpha = 10°$	-113.531402
			$\alpha = 20°$	-113.532168
			$\alpha = 27°$	-113.532407
			$\alpha = 30°$	-113.532316
			$\alpha = 45°$	-113.528827
			$\alpha = 60°$	-113.518070
Géométrie optimisée				
1.30	1.09	116°5	$\alpha = 27°$	-113.532407

TABLEAU II-11 : H_2CO^- - Caractéristiques énergétiques des conformations d'équilibre (u.a.)

	base réduite		base polarisée	
	$\alpha = 0°$	$\alpha = 24°$	$\alpha = 0°$	$\alpha = 27°$
Energies orbitales				
$1a_1$-1a'	-20.1906	-20.1903	-20.1808	-20.1801
$2a_1$-2a'	-10.9403	-10.9425	-10.9294	-10.9400
$3a_1$-3a'	- 0.9535	- 0.9561	- 0.9496	- 0.9521
$4a_1$-4a'	- 0.5313	- 0.5308	- 0.5182	- 0.5169
$1b_2$-1a''	- 0.3299	- 0.3316	- 0.3147	- 0.3169
$5a_1$-5a'	- 0.2395	- 0.2385	- 0.2410	- 0.2396
(π) $1b_1$-6a'	- 0.1622	- 0.1620	- 0.1571	- 0.1570
(n) $2b_2$-2a''	- 0.0932	- 0.0926	- 0.0752	- 0.0734
(π^*) $2b_1$-7a'	0.0239	0.0148	0.0517	0.0381
Energie cinétique	114.621803	114.645348	114.103971	114.134304
Répulsion électronique	75.824534	75.868054	76.549994	76.611720
Energie totale SCF	-113.465440	-113.466150	-113.531012	113.532407
Energie de perturbation (états monoexcités)				
o.m. canoniques	- 0.009487	- 0.009351	- 0.012701	- 0.012663
o.m. localisées	- 0.009762	- 0.009541	- 0.013402	- 0.014416
Energie totale après perturbation				
o.m. canoniques	-113.474927	-113.475501	-113.543713	-113.545070
o.m. localisées	-113.475202	-113.475691	-113.544414	-113.546823

TABLEAU II-12 : H_2CO^- - Orbitales moléculaires de type π

	base réduite					base polarisée			
Conformations planes optimisées									
	o.m.($1b_1$-$6a'$)		o.m.($2b_1$-$7a'$)			o.m.($1b_1$-$6a'$)		o.m.($2b_1$-$7a'$)	
C_y	0.2591	0.3710	-0.3764	-0.6474	C_y	0.2400	0.3270	-0.3837	-0.6592
					C_{yz}	0.0288		0.0377	
O_y	0.4002	0.4203	0.3791	0.5174	O_y	0.4185	0.4373	0.3505	0.4929
					O_{yz}	0.0212		0.0050	
					H_y	0.0097		-0.0226	
Conformations d'équilibre									
		o.m.($2b_1$-$7a'$)					o.m.($2b_1$-$7a'$)		
C_s	-0.0381	0.0544	0.1682	C_s	-0.0442	0.0642	0.1831	C_{xx}	-0.0009	C_{yz}	0.0391
C_y	-0.3634	-0.6164		C_y	-0.3676	-0.6219		C_{yy}	0.0135	C_{zz}	0.0025
C_z	-0.0513	-0.0865		C_z	-0.0610	-0.0965					
O_s	0.0062	-0.0122	-0.0003	O_s	0.0065	-0.0131	0.0035	O_{xx}	-0.0021	O_{yz}	0.0040
O_y	0.3781	0.5135		O_y	0.3478	0.4863		O_{yy}	-0.0018	O_{zz}	-0.0032
O_z	0.0258	0.0221		O_z	0.0301	0.0270					
H_s	-0.0814			H_s	0.0938	H_x	0.0004	H_y	-0.0199	H_z	-0.0002

TABLEAU II-13 : H_2CO^- - Caractéristiques électroniques des conformations d'équilibre : Populations atomiques Q et populations partielles n_u de l'orbitale ($2b_1$-$7a'$)

		base réduite				base polarisée			
		α = 0°		α = 24°		α = 0°		α = 27°	
		Q	n_u	Q	n_u	Q	n_u	Q	n_u
Carbone	s	3.0115		3.0373	0.0211	2.9128		2.9383	0.0276
	x	0.9729		0.9696		0.9400		0.9421	
	y	1.4083	0.6038	1.3749	0.5617	1.3339	0.6440	1.2872	0.5909
	z	0.7075		0.7051	0.0113	0.7998		0.8057	0.0152
	xx					0.0569		0.0570	
	xy							0.0034	
	xz					0.0509		0.0464	
	yy					0.0272		0.0308	0.0014
	yz					0.0226	0.0095	0.0248	0.0101
	zz					0.1121		0.1076	0.0002
Total		6.1002	0.6038	6.0868	0.5941	6.2562	0.6535	6.2433	0.6552
Oxygène	s	3.9517		3.9520	0.0001	3.5767		3.5770	0.0002
	x	1.9406		1.9446		1.9162		1.9206	
	y	1.5917	0.3962	1.5848	0.3983	1.6217	0.3338	1.6149	0.3334
	z	1.4208		1.4288	0.0009	1.3706		1.3798	0.0012
	xx					0.0631		0.0631	
	xy								
	xz					0.0020		0.0020	
	yy					0.0614		0.0614	
	yz					0.0038	0.0005	0.0037	0.0003
	zz					0.0767		0.0768	
Total		8.9047	0.3962	8.9101	0.3993	8.6922	0.3343	8.6994	0.3351
Hydrogène	s	0.9976		1.0015	0.0033	0.9995		1.0037	0.0048
	x					0.0115		0.0116	
	y					0.0090	0.0061	0.0082	0.0049
	z					0.0058		0.0052	
Total		0.9976		1.0015	0.0033	1.0258	0.0061	1.0287	0.0097

TABLEAU II-14 : H_2CO^- - Observables électroniques des conformations d'équilibre

	base réduite		base polarisée	
	$\alpha = 0°$	$\alpha = 24°$	$\alpha = 0°$	$\alpha = 27°$
Potentiels d'ionisation (eV.)				
π^*	-0.65	-0.40	-1.41	-1.04
n	2.54	2.52	2.05	2.00
π	4.41	4.41	4.28	4.27
Transitions électroniques (eV.-λmμ)				
$n-\pi^*$	4.34 [286]	4.17 [297]	4.88 [254]	4.67 [265]
$\pi-\pi^*$	7.16 [173]	6.98 [178]	7.70 [161]	7.49 [165]

TABLEAU II-15 : H_2CO^- - Ecarts hyperfins dans les conformations d'équilibre (Oe.)

			base réduite		base polarisée		Expérience
			$\alpha = 0°$	$\alpha = 24°$	$\alpha = 0°$	$\alpha = 27°$	(a)
Carbone	a_d		0.0	21.27	0.0	28.75	a_C = (+) 37.68
	a_{sp}	o.m. canoniques	49.33	44.68	24.97	20.72	
		o.m. localisées	56.21	49.40	29.51	22.56	
	a	o.m. canoniques	49.33	65.95	24.97	49.47	
		o.m. localisées	56.21	70.67	29.51	51.31	
Oxygène	a_d		0.0	-0.82	0.0	-0.94	$a_O \simeq$(-) 11.1
	a_{sp}	o.m. canoniques	-38.95	-37.87	-20.12	-18.79	
		o.m. localisées	-35.80	-35.24	-18.41	-16.36	
	a	o.m. canoniques	-38.95	-38.69	-20.12	-19.73	
		o.m. localisées	-35.80	-36.06	-18.41	-17.30	
Hydrogène	a_d		0.0	4.26	0.0	6.13	a_H =(-) 14.26
	a_{sp}	o.m. canoniques	-20.18	-16.39	-19.30	-14.22	
		o.m. localisées	-24.82	-20.80	-23.78	-17.40	
	a	o.m. canoniques	-20.18	-12.13	-19.30	-8.08	
		o.m. localisées	-24.82	-16.54	-23.78	-11.27	

(a) G.P. LAROFF et R.W. FESSENDEN
J. Chem. Phys., 57, 5614 (1972)

TABLEAU II-16 : H_2CO^- - Energies totales après perturbation (u.a.)

α°	0	10	20	30	45	60
Energie totale SCF	-113.465440	-113.465685	-113.466106	-113.465884	-113.462140	-113.451694
	-113.531012	-113.531402	-113.532168	-113.532316	-113.528827	-113.518070
Energie de perturbation (états monoexcités)						
o.m. canoniques	- 0.009487	- 0.009458	- 0.009385	- 0.009312	- 0.009327	- 0.009417
	- 0.012701	- 0.012701	- 0.012667	- 0.012676	- 0.012941	- 0.013638
o.m. localisées	- 0.009762	- 0.009719	- 0.009601	- 0.009451	- 0.009302	- 0.009191
	- 0.013402	- 0.013744	- 0.014445	- 0.014199	- 0.014320	- 0.015275
Energie totale après perturbation						
o.m. canoniques	-113.474927	-113.475143	-113.475491	-113.475196	-113.471467	-113.461111
	-113.543713	-113.544103	-113.544835	-113.544992	-113.541768	-113.531708
o.m. localisées	-113.475202	-113.475404	-113.475707	-113.475335	-113.471442	-113.460885
	-113.544414	-113.545146	-113.546613	-113.546515	-113.543147	-113.533345

Toutes les entrées sont doubles : les valeurs supérieures correspondent à la base réduite, les valeurs inférieures à la base polarisée.

TABLEAU II-17 a : H_2CNO - Optimisation de la géométrie (base réduite)

Paramètres géométriques (Å)					Energie totale (u.a)
CN	NO	CH	$\widehat{HCH}$		
Optimisation de la distance CN					
1.23	1.28	1.085	120°	$\alpha = 52°$	-167.76000
1.26					-167.76114
1.27					-167.76091
1.29					-167.75964
Optimisation de la distance NO					
1.26	1.28	1.085	120°	$\alpha = 52°$	-167.76114
	1.31				-167.76238
	1.33				-167.76266
	1.34				-167.76265
	1.37				-167.76210
Optimisation de la distance CH					
1.26	1.33	1.060	120°	$\alpha = 52°$	-167.76090
		1.082			-167.76272
		1.085			-167.76266
		1.100			-167.76138
Optimisation de l'angle $\widehat{HCH}$					
1.26	1.33	1.082	116°	$\alpha = 52°$	-167.76233
			119°		-167.76271
			119°5		-167.76272
			120°		-167.76272
			121°		-167.76265
			124°		-167.76210

TABLEAU II-17 b : H_2CNO- Optimisation de la géométrie (base réduite)

Paramètres géométriques						Energie totale (u.a)
CN	NO	CH	$\widehat{HCH}$			
Torsion du centre radicalaire						
1.26	1.33	1.082	119°5	$\alpha = 0°$		-167.72819
				$\alpha = 20°$		-167.73637
				$\alpha = 35°$		-167.74969
				$\alpha = 50°$		-167.76169
				$\alpha = 52°$		-167.76272
				$\alpha = 58°$		-167.76432
				$\alpha = 65°$		-167.76270
Rotation du groupement méthylénique						
1.26	1.33	1.082	119°5	$\alpha = 58°$	$\theta = 0°$	-167.76432
					$\theta = 4°$	-167.76470
					$\theta = 8°$	-167.76324
Géométrie optimisée						
1.26	1.33	1.082	119°5	$\alpha = 58°$	$\theta = 4°$	-167.76470

TABLEAU II-18 : H_2CNO - Caractéristiques énergétiques de la conformation d'équilibre (u.a.)

		base réduite $\alpha = 58°$
Energies orbitales		
	1a'	-20.6879
	2a'	-15.6875
	3a'	-11.3109
	4a'	- 1.4617
	5a'	- 1.1633
	6a'	- 0.8265
	7a'	- 0.7062
	8a'	- 0.6770
π	1a''	- 0.6463
φ_u	9a'	- 0.5928
	10a'	- 0.5117
π	2a''	- 0.4321
Energie cinétique		169.123445
Répulsion électronique		123.028217
Energie totale SCF		-167.764672
Energie de perturbation (états monoexcités)		
o.m. canoniques		- 0.006548
o.m. localisées		- 0.005947
Energie totale après perturbation		
o.m. canoniques		-167.771120
o.m. localisées		-167.770619

TABLEAU II-19 : H_2CNO - Orbitale moléculaire contenant l'électron non apparié φ_u

	Conformation d'équilibre o.m. (9a')		
N_s	-0.0367	0.0392	0.1560
N_x	-0.1472	-0.1761	
N_z	0.1195	0.1326	
O_s	0.0102	-0.0243	0.0077
O_x	0.3699	0.3307	
O_z	-0.4672	-0.4382	
C_s	0.0393	-0.0865	0.0121
C_x	-0.0124	0.0211	
C_z	-0.0832	-0.0303	
H_{syn}	0.0361		
H_{anti}	-0.0076		

TABLEAU II-20 : H_2CNO - Caractéristiques électroniques de la conformation d'équilibre
Populations atomiques Q et populations partielles n_u dans l'orbitale 9a' - φ_u

		base réduite $\alpha = 58°$	
		Q	n_u
Azote	s	3.7349	0.0171
	x	1.1617	0.0517
	y	1.1202	
	z	1.2240	0.0176
	Total	7.2408	0.0864
Oxygène	s	3.9839	0.0004
	x	1.1286	0.3300
	y	1.9156	
	z	1.1804	0.5667
	Total	8.2083	0.8971
Carbone	s	3.0427	0.0062
	x	1.1587	0.0006
	y	0.9642	
	z	0.7465	0.0080
	Total	5.9122	0.0148
H_{syn}	s	0.8214	0.0016
H_{anti}	s	0.8174	0.0000

TABLEAU II-21 : H_2CNO - Observables électroniques de la conformation d'équilibre

Moment dipolaire (debye)		Potentiels d'ionisation (eV.)			Transitions électroniques (eV.-λmμ)		
	φ_u	σ	π_1	π_2	$\pi_1 \rightarrow \varphi_u$	$\pi_2 \rightarrow \varphi_u$	$\sigma \rightarrow \varphi_u$
2.84	16.13	13.92	17.59	11.76	6.56 [189]	4.08 [304]	7.88 [157]

TABLEAU II-22 : Ecarts hyperfins dans la conformation d'équilibre (Oe.)

		base réduite α = 58 °	base double-zeta α = 52 °	Expérience (a)
Azote	a_d	9.29	10.22	$a_N = \pm 33.3$
	a_{sp} o.m. canoniques	1.28		
	a_{sp} o.m. localisées	1.33	-4.36	
	a o.m. canoniques	10.57		
	a o.m. localisées	7.96	5.86	
Oxygène	a_d	-2.22	-2.08	
	a_{sp} o.m. canoniques	-63.41		
	a_{sp} o.m. localisées	-64.67	8.73	
	a o.m. canoniques	-65.63		
	a o.m. localisées	-66.39	6.65	
Carbone	a_d	22.35	17.32	
	a_{sp} o.m. canoniques	8.18		
	a_{sp} o.m. localisées	7.96	5.41	
	a o.m. canoniques	30.53		
	a o.m. localisées	30.31	22.73	
Hydrogène syn	a_d	1.15	4.05	$a_{H_{syn}} = \pm 26.2$
	a_{sp} o.m. canoniques	-0.83		
	a_{sp} o.m. localisées	-0.43	1.45	
	a o.m. canoniques	0.32		
	a o.m. localisées	0.72	5.50	
Hydrogène anti	a_d	0.06	0.53	$a_{H_{anti}} = \pm 2.8$
	a_{sp} o.m. canoniques	-1.99		
	a_{sp} o.m. localisées	-1.35	-1.29	
	a o.m. canoniques	-1.93		
	a o.m. localisées	-1.29	-0.76	

(a) J.B. FARMER, C.L. GARDNER, M.C.L. GERRY, C.A. McDOWELL et P. RAGHUNATHAN
J. Phys. Chem., 75, 2448 (1971)

TABLEAU II-23 : H_2CNO - Energies totales après perturbation (u.a.)

α°	0	20	35	50	65
Energie totale SCF	-167.728187	-167.736366	-167.749694	-167.761691	-167.762702
Energie de perturbation (états monoexcités)					
o.m. canoniques	- 0.013141	- 0.012281	- 0.010091	- 0.007684	- 0.005881
o.m. localisées	- 0.011170	- 0.010368	- 0.008772	- 0.006894	- 0.005410
Energie totale après perturbation					
o.m. canoniques	-167.741328	-167.748647	-167.759785	-167.769375	-167.768583
o.m. localisées	-167.739357	-167.746734	-167.758466	-167.768585	-167.768112

BIBLIOGRAPHIE

(1) E.B. WILSON, J.C. DECIUS et P.C. CROSS
"Molecular Vibrations",
Mc Graw-Hill, New York (1955)

(2) L.C. ALLEN
Annu. Rev. Phys. Chem., 20, 315 (1969)

(3) M.D. NEWTON, W.A. LATHAN, W.J. HEHRE et J.A. POPLE
J. Chem. Phys., 52, 4064 (1970)

(4) W.A. LATHAN, W.J. HEHRE et J.A. POPLE
J. Amer. Chem. Soc., 93, 808 (1971)

(5) R. DITCHFIELD, J. DEL BENE et J.A. POPLE
J. Amer. Chem. Soc., 94, 4806 (1972)

(6) G.V. BYKOV
"Electronic Charges of Bonds in Organic Compounds",
Pergamon, Oxford (1964)

(7) V.M. TATEVSKY
"La structure chimique des hydrocarbures et les régularités concernant leurs propriétés physico-chimiques", Edit. Universitaire, Moscou (1953)

(8) V.M. TATEVSKY
"Eléments de la théorie classique de la structure moléculaire"
Edit. Universitaire, Moscou (1971)

(9) S. HUZINAGA
J. Chem. Phys., 42, 1293 (1965)

(10) D.J. DAVID
Theoret. Chim. Acta (Berl.), 23, 226 (1971)

(11) P. MILLIE et G. BERTHIER
Int. J. Quant. Chem., 25, 67 (1968)

(12) P. MILLIE
Thèse, Paris (1970)

(13) E. CLEMENTI, J.M. ANDRE, M. Cl. ANDRE, D. KLINT et D. HAHN
Acta Phys. Acad. Sc. Hungaricae, 27, 493 (1969)

(14) E. CLEMENTI et D.R. DAVIS
J. Comp. Phys., 1, 223 (1966)

(15) B. ANDERSEN et P. ANDERSEN
Acta Chem. Scand., 20, 2728 (1966)

(16) P.A. GIGUERE et I.D. LIU
Canad. J. Chem., 30, 948 (1952)

(17) A.W. SALOTTO et L. BURNELLE
J. Chem. Phys., 53, 333 (1970)

(18) C.W.J. GUTCH et W.A. WATERS
J. Chem. Soc., p. 751 (1965)

(19) J.Q. ADAMS, S.W. NICKSIC et J.R. THOMAS
J. Chem. Phys., 45, 654 (1966)

(20) Z. LUZ, B.L. SILVER et C. EDEN
J. Chem. Phys., 44, 4421 (1966)

(21) H. LEMAIRE et A. RASSAT
J. Chim. Phys., 61, 1580 (1964)

(22) R. BRIERE, A. RASSAT, P. REY et B. TCHOUBAR
J. Chim. Phys., 63, 1575 (1962)

(23) J.C. BAIRD
J. Chem. Phys., 37, 1879 (1962)

(24) H.M. Mc CONNELL et D.B. CHESNUT
J. Chem. Phys., 28, 107 (1958)

(25) Z. LUZ
J. Chem. Phys., 48, 4186 (1968)

(26) R.B. LAWRENCE et M.W.P. STRANDBERG
Phys. Rev., 83, 363 (1951)

(27) G. GLOCKLER
J. Phys. Chem., 62, 1049 (1958)

(28) M.D. NEWTON et W.E. PALKE
J. Chem. Phys., 45, 2329 (1966)

(29) W.T. RAYNES
J. Chem. Phys., 44, 2755 (1966)

(30) A.D. WALSH
J. Chem. Soc., p. 2266 (1953)

(31) R.S. ALGER, T.H. ANDERSON et L.A. WEBB
J. Chem. Phys., 40, 723 (1959)

(32) M.C.R. SYMONS
J. Chem. Soc., p. 277 (1959)

(33) G.P. LAROFF et R.W. FESSENDEN
J. Chem. Phys., 57, 5614 (1972)

(34) G.A. RUSSELL et G.R. UNDERWOOD
J. Phys. Chem., 72, 1074 (1968)

(35) T.K. BIERLEIN et E.C. LINGAFELTER
Acta Cryt., 4, 399 (1951)

(36) D.R. LIDE Jr et D. CHRISTENSEN
J. Chem. Phys., 35, 1374 (1961)

(37) K.V.L.N. SASTRY et R.F. CURL Jr
J. Chem. Phys., 41, 77 (1964)

(38) P. MILLIE, F. MAEDER et G. BERTHIER
Atti della Societa dei Naturalisti e Matematici di Modena, C, 1, (1969)

(39) J.R. THOMAS
J. Amer. Chem. Soc., 86, 1446 (1964)

(40) M. BETHOUX, H. LEMAIRE et A. RASSAT
Bull. Soc. Chim. France, p. 1985 (1964)

(41) G. BERTHIER, H. LEMAIRE, A. RASSAT et A. VEILLARD
Theoret. Chim. Acta (Berl.), 3, 213 (1965)

(42) J.M. LEHN, B. MUNSCH et P. MILLIE
Theoret. Chim. Acta (Berl.), 16, 351 (1970)

(43) M.F. CHIU, B.C. GILBERT et B.T. SUTCLIFFE
J. Phys. Chem., 76, 553 (1972)

(44) J.B. FARMER, C.L. GARDNER, M.C.L. GERRY, C.A. Mc DOWELL et P. RAGHUNATHAN
J. Phys. Chem., 75, 2448 (1971)

(45) B.C. GILBERT et R.O.C. NORMAN
J. Chem. Soc. (B), p. 722 (1966)

(46) R.O.C. NORMAN et B.C. GILBERT
J. Phys. Chem., 71, 14 (1967)

(47) T. YONEZAWA, T. KAWAMURA et H. KATO
Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 74 (1970)

(48) C. BARBIER, D. GAGNAIRE, G. BERTHIER et B. LEVY
Journal of Magnetic Resonance, 5, 11 (1971)

(49) A. DENIS et J.P. MALRIEU
A paraître

(50) A. MASSON, B. LEVY et J.P. MALRIEU
A paraître

(51) R.K. NESBET
"La structure hyperfine magnétique des atomes et des molécules"
Colloque international du CNRS n° 164, p. 87 (19)

C H A P I T R E - I I I

APPLICATION AUX MOLECULES SIMPLES COMME MODELES DES RADICAUX AMINOXYLES, CETYLES, IMINOXYLES

Dans ce chapitre nous considérons les molécules simples H_2NO, H_2CO^- et H_2CNO comme modèles des radicaux aminoxyles, cétyles et iminoxyles. Nous développons une étude systématique de l'influence de la géométrie du centre radicalaire sur la structure électronique et les observables caractéristiques des trois groupements fonctionnels : moment dipolaire - potentiels d'ionisation - spectre électronique

I - GROUPEMENTS FONCTIONNELS AMINOXYLE, CETYLE ET IMINOXYLE

Chacun des trois radicaux élémentaires H_2NO, H_2CO^- et H_2CNO peut être considéré comme le composé de base d'une série de molécules possédant le même groupement fonctionnel :

H_2NO pour les radicaux aminoxyles (figure III.1)

H_2CO^- pour les radicaux cétyles

H_2CNO pour les radicaux iminoxyles

Les termes suivants s'obtiennent, comme pour les fonctions chimiques habituelles, par remplacement de l'un ou des deux hydrogènes de la molécule élémentaire par des groupements de structures diverses.

A - GEOMETRIE DES GROUPEMENTS FONCTIONNELS

L'étude précédente a montré une nette différence entre l'inversion pyramidale des radicaux π H_2NO et H_2CO^- d'une part, et l'inversion plane du radical σ H_2CNO d'autre part. Ce résultat est illustré par la figure III.2 sur laquelle on a porté, à la même échelle, l'évolution de l'énergie totale en fonction de la torsion du centre radicalaire dans les trois composés.

Des modifications de la géométrie pouvant aller jusqu'à des torsions d'environ 35° n'entraînent que des variations de l'ordre d'une Kcal/mole sur l'énergie électronique totale des radicaux π. De faibles modifications d'angle entraînent par contre d'importantes variations énergétiques dans le radical σ. Comme l'étude de l'inversion de l'azote dans les composés non radicalaires (1) a montré en outre que l'influence des substituants est beaucoup plus sensible sur l'inversion pyramidale des amines que sur l'inversion plane des imines, on ne doit pas s'étonner de la grande variété de géométries rencontrée dans les nitroxydes aminoxyles (figure III.1).

- Le groupement fonctionnel aminoxyle ne présentant pas une géométrie intrinsèque bien définie -comme le groupement carbonyle par exemple- la conformation au niveau du centre radicalaire et la barrière d'inversion sont variables et vont dépendre de façon critique du reste de la molécule. Les constantes de couplages observées par R.P.E. sont en accord soit avec un centre radicalaire plan ou pyramidal en inversion rapide, soit avec un centre radicalaire pyramidal fixe selon le type de composé (2 , 3 , 4).

- Le groupement fonctionnel cétyle est très semblable au groupement isoélectronique aminoxyle. Il est raisonnable de penser que le centre radicalaire des cétyles est pyramidal, l'angle de torsion et la barrière d'inversion étant influencés par le reste de la molécule. Expérimentalement, la constante de couplage avec le carbone du groupement fonctionnel est en accord avec une structure pyramidale (5 , 6) mais il ne semble pas que l'on ait envisagé systématiquement une telle possibilité. (*)

- Le groupement fonctionnel iminoxyle possède une géométrie intrinsèque bien définie. La conformation au niveau du centre radicalaire et la barrière d'inversion ne vont pratiquement pas dépendre du reste de la molécule. Les valeurs nettement différentes des constantes de couplage dans les groupements syn et anti sont en accord avec une structure asymétrique bloquée du groupement fonctionnel. A ce propos, il faut noter que la hauteur de la barrière d'inversion calculée pour le radical H_2CNO permet de justifier l'hypothèse couramment admise selon laquelle "le radical conserve la géométrie de l'oxime de départ" (8, 9,10,11).

Il serait cependant intéressant de reconsidérer dans cette optique l'interprétation des spectres R.P.E. du radical anion de la cyclopentanone (7) :

à 100° K $\quad a_{H_\beta} = 33.2$ Oe $\qquad a_{H_{\beta'}} = 22.8$ Oe

à 150° K $\quad a_{H_\beta} = a_{H_{\beta'}} = 27.8$ Oe.

B - COMPOSES MODELES

Les radicaux H_2NO, H_2CO^- et H_2CNO conservent donc les caractéristiques physiques essentielles des termes supérieurs de leurs séries respectives. En particulier, si l'on compare la géométrie calculée de H_2NO aux résultats obtenus aux rayonx X (figure III.1) pour les radicaux stables on voit que la distance NO = 1.27 Å et l'angle des liaisons partant de l'azote $\widehat{HNH}$ = 123° sont en accord avec les valeurs expérimentales à chaque fois que le radical ne présente que des tensions internes minimes (cycles à six chaînons).

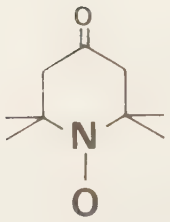
Dans ces conditions, on va pouvoir développer sur les trois molécules élémentaires une étude systématique de l'influence de la torsion du centre radicalaire sur la structure électronique et les observables caractéristiques des groupements fonctionnels aminoxyle, céty1e et iminoxyle. En plus de la torsion on a considéré plusieurs valeurs de l'angle $\widehat{HNH}$ pour le groupement aminoxyle plan ; chacune de ces valeurs correspond à un type précis de nitroxyde

$\widehat{HNH}$ = 90° pour les cycles à 4 chaînons

$\widehat{HNH}$ = 115° pour les cycles à 5 chaînons

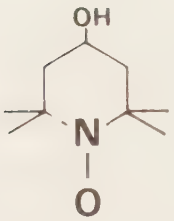
$\widehat{HNH}$ = 123° pour les cycles à 6 chaînons

$\widehat{HNH}$ = 136° pour le di tertio butyl nitroxyde.



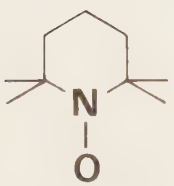
I

NO 1.276
CNC 123°5
α 0°



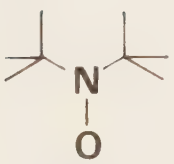
II

NO 1.291
CNC 125°4
α 15°8



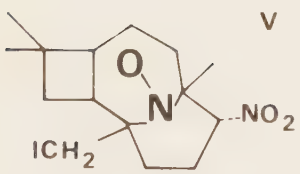
III

NO 1.296
CNC 125°5
α 19°4



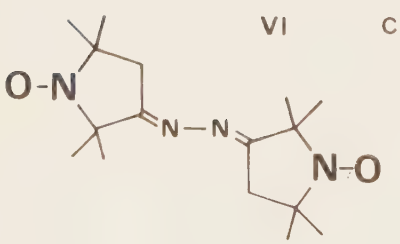
IV

NO 1.28
CNC 136°
α 0°



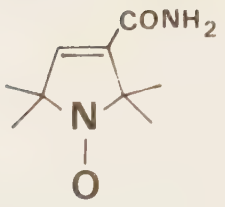
V

NO 1.308
CNC 121°
α 24°



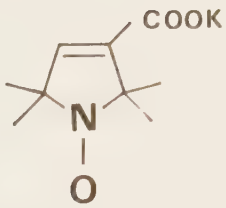
VI

NO 1.266
CNC 112°
α 0°



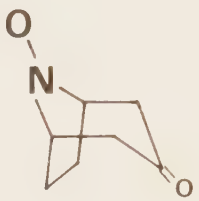
VII

NO 1.267
CNC 114°8
α 0°



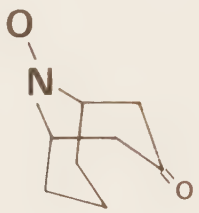
VIII

NO 1.27
CNC 114°5
α 0°



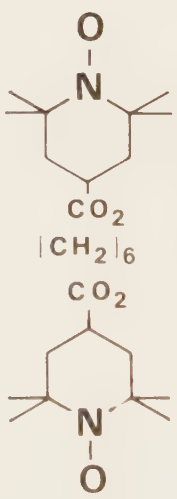
IX

NO 1.274
CNC 107°4
α 24°9



X

NO 1.289
CNC 114°2
α 30°1



XI

NO 1.278
CNC 123°9
α 18°2

Figure III.1 : Géométrie du groupement aminoxyle des nitroxydes de structure connue.

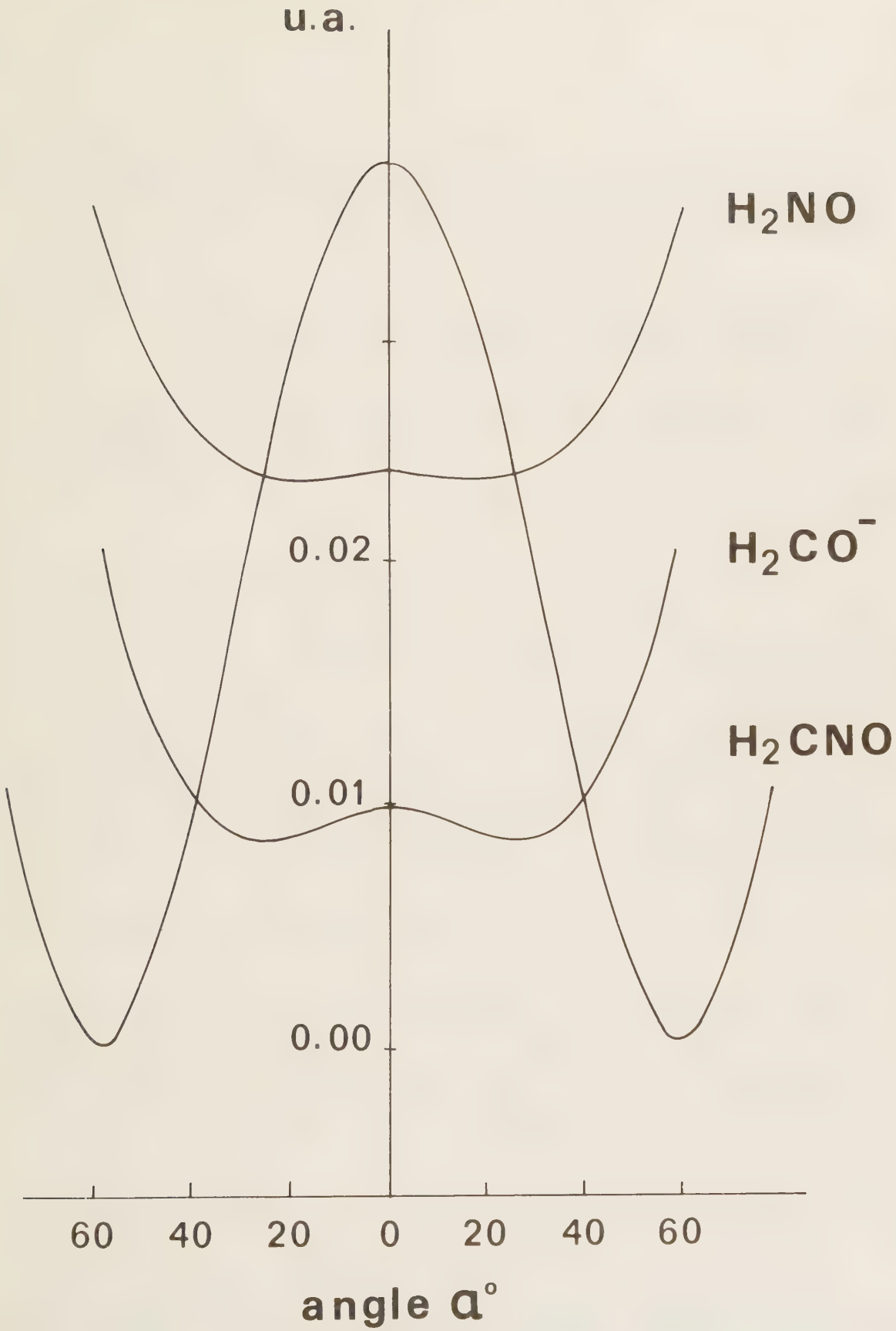


Figure III.2 : Energies des radicaux élémentaires nitroxydes et cétyle en fonction de la torsion.

II - FONCTION D'ONDE ET LIAISON CHIMIQUE DANS LES AMINOXYLES, CETYLE IMINOXYLES EN FONCTION DE LA GEOMETRIE

A - DESCRIPTION DELOCALISEE DES MOLECULES MODELES

Les caractéristiques énergétiques des calculs SCF dans la base réduite et dans la base polarisée sont données respectivement dans les tableaux III.1 et III.2 pour H_2NO, dans les tableaux III.3 et III.4 pour H_2CO^- et dans le tableau III.5 pour H_2CNO (base réduite seulement).

1) Propriétés des orbitales moléculaires

a) Energies orbitales

Les énergies monoélectroniques ne sont évidemment pas égales dans le cétyle et l'aminoxyle ; par contre l'ordre des niveaux est identique. Quelle que soit la valeur de l'angle de torsion on a par ordre d'énergies croissantes :

$$(1a_1\text{-}1a')^2 \ldots (1b_2\text{-}1a'')^2 (5a_1\text{-}5a')^2 (1b_1\text{-}6a')^2 (2b_2\text{-}2a'')^2 (2b_1\text{-}7a')$$

sauf dans le calcul de H_2NO en base réduite où les niveaux $(2b_2\text{-}2a'')^2$ et $(2b_1\text{-}7a')$ ont permuté. Dans les deux bases gaussiennes utilisées, les énergies monoélectroniques varient de façon parallèle en fonction de α pour les deux composés.

La somme des énergies monoélectroniques e_i des orbitales de valence, $\Sigma e(val) = \Sigma \frac{1}{2} n_i e_i$, compte tenu de leur nombre d'occupation n_i est plus grande dans les conformations pyramidales (H_2NO, H_2CO^-) et coudée (H_2CNO) que dans les conformations planes et linéaires correspondantes. Ceci est conforme aux règles de WALSH sur la géométrie des systèmes H_2AB (12) et BAC (13) possédant 13 et 17 électrons de valence. La somme $\Sigma e(val)$ par contre ne traduit pas la variation de l'énergie

totale et ne permet pas de déterminer l'angle de torsion de la géométrie d'équilibre (*)

En demeurant sur un plan qualitatif et en faisant abstraction de l'ordre relatif des niveaux qui dépend de la base de fonctions atomiques, ces résultats sont en accord avec l'hypothèse de la transférabilité de l'évolution des énergies orbitales postulée par WALSH dans son interprétation épiphénomenologique de la géométrie des molécules isoélectroniques.

b) Ordre énergétique des orbitales mono et dioccupées

L'orbitale moléculaire contenant l'électron non-apparié est la plus haute orbitale moléculaire occupée quel que soit l'angle de torsion du groupement cétyle. C'est également le cas du groupement aminoxyle lorsque le calcul est effectué en base polarisée. Par contre ce n'est plus vrai lorsque le calcul est effectué en l'absence de fonctions de polarisation. Dans le groupement iminoxyle cette orbitale n'est pas la plus haute orbitale occupée d'une part, et d'autre part l'ordre des niveaux change selon la valeur de α . Ainsi pour $\alpha \leq 20°$ on a la configuration électronique

$$.... (8a')^2(1a")^2(9a')^2(10a')(2a")^2$$

alors que pour $\alpha \geq 35°$ on a

$$.... (8a')^2(1a")^2(9a')(10a')^2(2a")^2$$

(*) *C'est ici que se trouve l'origine des difficultés rencontrées par ailleurs dans un traitement semi-empirique des radicaux vinyle et cyclopropyle* (14).

Il faut insister à nouveau sur le fait que l'ordre relatif des niveaux d'énergie mono et dioccupés n'est pas ce qui détermine l'énergie du système. Pour s'en rendre compte numériquement il suffit de se reporter au chapitre précédent où l'on a montré que la configuration dans laquelle l'électron non-apparié est affecté a une orbitale π est moins stable que la configuration dans laquelle cet électron occupe une orbitale moléculaire σ . D'autre part, on n'a jamais démontré que la règle de remplissage des niveaux par ordre d'énergie croissante (Aufbau Prinzip (15)) conduisait à l'énergie SCF minimale. Cette règle suppose que les orbitales moléculaires sont fonctions propres d'un même hamiltonien. Apparemment elle ne soufre d'aucune exception dans le cas des systèmes à couches complètes. Par contre, elle n'est pas applicable aux radicaux libres dans la mesure où les orbitales doublement et simplement occupées sont fonctions propres de deux hamiltoniens différents.

c) Structure de l'orbitale moléculaire mono-occupée

L'analyse des populations partielles permet de comparer la structure de l'orbitale moléculaire contenant l'électron non-apparié dans l'aminoxyle (tableau III.6), le cétyle (tableau III.7) et l'iminoxyle (tableau III.8) en fonction de la torsion α du centre radicalaire.

La population partielle dans les orbitales atomiques s augmente avec l'angle α sur les atomes d'azote et de carbone qui sont le siège de la modification de structure dans les groupements nitroxydes et cétyle. Cet accroissement $\Delta n_{u(s)}$ est différent selon le type de radical :

$$\Delta n_{u(s)} \left(\rangle N\text{-}O\right) < \Delta n_{u(s)} \left(\rangle C{=}N\text{-}O\right) < \Delta n_{u(s)} \left(\rangle C\text{-}O^{-}\right)$$

Dans les trois groupements fonctionnels il s'accompagne d'un transfert de populations partielles p vers l'oxygène au cours de la torsion, la population partielle s de cet atome demeurant négligeable.

Les populations partielles sur les atomes d'hydrogène et de carbone directement liés aux centres radicalaires aminoxyle, cétyle et iminoxyle augmentent également avec l'angle α. Par contre, elles diminuent sur les atomes d'hydrogène séparés par deux liaisons du groupement iminoxyle. Cette diminution est nettement plus sensible sur l'hydrogène H_{anti} que sur l'hydrogène H_{syn}.

Ces résultats, dont l'évolution est indépendante de la base de fonctions atomiques utilisée, traduisent un comportement similaire des trois types de composés avec la torsion du centre radicalaire, l'électron non-apparié étant cependant plus localisé sur l'oxygène dans les nitroxydes que dans les cétyles.

Pour l'aminoxyle supposé plan le pincement des liaisons partant de l'azote conduit à une augmentation de la population partielle p de cet atome au détriment de celle de l'oxygène (tableau III.8).

2) Séparation σ - π et analyse de population

a) Séparation σ - π

La classification des radicaux libres en radicaux σ et radicaux π selon la nature de l'électron non-apparié implique seulement que la molécule a un plan de symétrie local par rapport auquel l'orbitale moléculaire une fois occupée est symétrique ou antisymétrique (*). Au sens de la théorie des groupes, seule la conformation plane (α = 0°) des radicaux aminoxyles et cétyles présente une structure de radical π. Un examen plus détaillé de la fonction d'onde montre cependant que les orbitales moléculaires ($1b_1$-6a') et ($2b_1$-7a') sont essentiellement construites sur les mêmes fonctions atomiques, que le radical soit plan ou pyramidal (cf. tableaux II.4 et II.12). On va donc pouvoir les considérer comme des orbitales moléculaires quasi-π et quasi-π^* et les

---

*) Pour plus de détails se reporter à " σ and π electrons in organic compounds" (16).

traiter séparément des autres orbitales que l'on assimile au squelette σ de la molécule. Pour les iminoxyles il n'y a aucune difficulté, la séparation σ-π étant conservée par symétrie quelque soit la valeur de l'angle α .

b) Populations de recouvrement et liaison chimique

Pour chaque couple d'atomes A-B on va définir deux populations de recouvrement (I-34) distinctes : une population recouvrement P^{π}_{AB} qui est la somme des populations de recouvrement entre ces deux atomes dans les orbitales moléculaires de symétrie π et une population de recouvrement P^{σ}_{AB} évaluée selon le même principe à partir des orbitales moléculaires de symétrie σ. Dans cette méthode d'analyse de la fonction d'onde, les couples d'atomes chimiquement liés sont caractérisés par de fortes populations de recouvrement positives.

Les populations de recouvrement dans l'aminoxyle (tableau III.10), le cétyle (tableau III.11) et l'iminoxyle (tableau III.12) sont conformes à la représentation σ-π proposée pour les trois catégories de composés.

i) aminoxyle et cétyle

Les populations de recouvrement P^{σ}_{NH} et P^{σ}_{CH} dans l'aminoxyle et le cétyle représentent pratiquement les populations de recouvrement totales P_{HN} et P_{CH} quelle que soit la torsion du centre radicalaire. Les liaisons NH et CH font donc bien partie du système σ tel qu'on l'a défini. Par ailleurs, les quantités P_{NH} et P_{CH} sont peu modifiées par les variations de l'angle α .

Le problème des liaisons NO et CO est plus délicat.
Les populations de recouvrement P^{π}_{NO} et P^{π}_{CO} sont faibles car elles proviennent d'une compensation entre les populations de recouvrement posivites des orbitales liantes et les valeurs négatives des antiliantes correspondantes. Ces quantités évoluent de façon différente avec la non planéité des groupements fonctionnels : P^{π}_{NO} décroît et devient négative alors que P^{π}_{CO} croît avec α. Dans cette méthode d'analyse cela signifie que le système quasi-π devient moins liant et même antiliant avec la

torsion dans l'aminoxyle ; par contre son caractère liant augmente dans le cétyle tant que la valeur de α n'excède pas 45°.

Les populations de recouvrement P^{σ}_{NO} et P^{σ}_{CO} sont plus fortes que les populations π correspondantes ; elles diminuent quand la torsion du radical augmente.

ii) iminoxyle - comparaison

Dans l'iminoxyle où la séparation σ-π est assurée par symétrie, la population de recouvrement P^{σ}_{NO} diminue avec la torsion du radical tandis que P^{σ}_{CN} et P^{π}_{CN} augmentent.

On peut également comparer les populations de recouvrement dans les différentes molécules lorsqu'elles sont calculées dans la même base de fonctions atomiques. On trouve ainsi que les liaisons CH sont très semblables dans H_2CO^- et H_2CNO bien qu'elles n'occupent pas la même disposition vis à vis du centre radicalaire. Les populations de recouvrement P^{σ}_{NO} et P^{σ}_{CO} diminuent avec la torsion dans les trois composés.

Dans le radical aminoxyle supposé plan (tableau III.13), la population de recouvrement P_{CH} varie très peu lorsque l'angle $\widehat{HNH}$ est compris entre 136° et 115° mais elle est nettement plus faible pour 90°. Les populations de recouvrement des liaisons partant de l'azote sont plus sensibles aux variations de l'angle de pincement dans le plan qu'à la torsion du radical.

c) Populations atomiques

Selon les mêmes critères on va établir un partage des populations atomiques globales (I-32) en σ et π sur chaque atome des radicaux aminoxyle (tableau III.14), cétyle (tableau III.15) et iminoxyle (tableau III.16).

Dans le cétyle, la population π croît sur l'atome central de carbone quand l'angle de torsion du radical augmente alors que la population σ diminue au profit de l'oxygène. Dans l'aminoxyle, les transferts élec-

troniques sont plus faibles mais s'effectuent en sens opposé, l'augmentation de la population π de l'oxygène étant compensée par un faible transfert σ vers l'azote pour des torsions supérieures à $\alpha = 30$

Bien que cette population π soit répartie de façon plus équilibrée entre les deux atomes du centre radicalaire dans le cétyle que dans l'aminoxyle, la charge électronique excédentaire du radical anion est concentrée sur l'oxygène quel que soit l'angle α .

Les populations σ et π sont différentes sur l'azote et l'oxygène dans l'aminoxyle et dans l'iminoxyle. Les populations atomiques globables sont par contre très proches dans les deux groupements nitroxydes. Les transferts électroniques les plus marqués ont lieu à l'intérieur du groupement iminoxyle. Quand l'angle α augmente, la population π de l'oxygène augmente au détriment des populations π de l'azote et du carbone. Il s'effectue en retour un important transfert σ vers l'atome de carbone (*).

Pour le radical aminoxyle plan, la modification de l'angle $\widehat{HNH}$ se traduit essentiellement par une forte augmentation de la charge portée par les hydrogènes (tableau III.17) quand l'angle des liaisons partant de l'azote diminue.

Le principal inconvénient de cette méthode d'analyse des fonctions d'o est son extrême sensibilité vis à vis de la base de fonctions atomiques. C'est pour cette raison d'ailleurs que son utilisation est très restreinte et que l'on se limite à des considérations purement qualitatives.

(*) *Ceci peut être considéré comme un "two way charge transfer" au sens de E. CLEMENTI* (17

3 - DESCRIPTION QUASI-LOCALISEE DES MOLECULES MODELES

La séparation σ-π que l'on a observée a une incidence fondamentale sur la suite de cette étude. Elle autorise en effet la construction d'une fonction d'onde quasi-localisée équivalente (Chapitre I) par localisation séparée des électrons σ et des électrons π , l'orbitale moléculaire contenant l'électron non-apparié étant conservée dans sa forme SCF initiale. Ce procédé revient à localiser seulement le système σ dans l'aminoxyle et le cétyle en laissant inchangées les deux orbitales moléculaires quasi-π . Les couches internes ne sont pas incluses dans le processus de localisation car elles sont déjà très localisées au stade SCF.

1) Ordre énergétique des liaisons localisées

A partir des énergies de liaison (I-37) des radicaux aminoxyle (tableau III.18), cétyle (tableau III.19) et iminoxyle (tableau III.20) il est possible d'écrire les configurations électroniques quasi-localisées des trois composés modèles. On a, par ordre d'énergie croissante :

pour l'aminoxyle

$$(1sO)^2(1sN)^2(\sigma NO)^2(sp_2O)^4(\pi NO)^2(\sigma NH)^4(\pi^* NO)$$

pour le cétyle

$$(1sO)^2(1sC)^2(\sigma CO)^2(sp_2O)^4(\pi CO)^2(\sigma CH)^4(\pi^* CO)$$

pour l'iminoxyle ($\alpha = 50°-65°$)

$$(1sO)^2(1sN)^2(1sC)^2(\sigma NO)^2(spO)^2(\sigma CN)^2(\pi O)^2(spNO)^2(\pi CN)^2(\sigma CH_s)^2(\sigma CH_a)^2(\varphi_u NO)$$

On constate tout d'abord que l'orbitale moléculaire mono-occupée est maintenant l'orbitale moléculaire de plus haute énergie ce qui n'est pas toujours réalisé dans les configurations construites sur les orbitales moléculaires canoniques. Bien que l'énergie totale du système ne soit pas modifiée par la localisation, c'est au stade des énergies orbitales qu'il

faut rechercher la différence entre ces deux descriptions de la fonction d'onde. En effet, la somme des énergies de liaison ainsi qu'elles sont définies dans le chapitre I redonne exactement l'énergie électronique totale du système, ce qui n'est pas le cas des énergies monoélectroniques des orbitales moléculaires canoniques. On ne doit pas en déduire que cette représentation quasi-localisée est plus "vraie" que la représentation délocalisée donnée précédemment. Simplement, les énergies orbitales n'ont pas la même signification. A ce propos il faut noter que les énergies des liaisons localisées ne sont en aucun cas assimilables aux énergies de liaison expérimentales. Ces dernières résultent en effet du partage des énergies de formation entre les différentes liaisons de la molécule alors que les énergies de liaison calculées ici proviennent du partage de l'énergie totale et sont des quantités théoriques, au même titre que les charges atomiques ou les populations de recouvrement.

L'intérêt de la représentation en orbitales localisées apparaîtra ultérieurement pour l'interprétation des résultats des calculs de perturbation.

- Les couches internes qui fournissent la majeure partie de l'énergie de la molécule sont peu sensibles à la torsion du centre radicalaire des trois composés.

- L'énergie des doublets libres de l'oxygène et des liaisons localisées NH et CH de l'aminoxyle et du cétyle est peu modifiée par les variations de l'angle α.

Les énergies de liaison σNO et σCO sont légèrement déstabilisées par la torsion, ce qui est conforme à la diminution des populations de recouvrement correspondantes signalée auparavant. En ce qui concerne le système quasi-π, les deux orbitales moléculaires ont un comportement opposé quand la non-planéité du radical augmente : l'orbitale π est déstabilisée et l'orbitale π^* stabilisée.

- Si l'on compare les énergies de liaison d'un radical à l'autre, on s'aperçoit que la liaison σ entre deux atomes a une énergie plus basse que la liaison π correspondante. Il en est de même pour les doublets libres σ et π.

La liaison CH est moins stable quand elle est directement reliée au centre radicalaire dans H_2CO^- que lorsqu'elle en est plus éloignée comme dans H_2CNO. Ceci n'apparait pas dans l'analyse de populations.

Comme il n'est pas possible de définir un partage satisfaisant de l'énergie nucléaire dans le cas où l'on traite individuellement les orbitales quasi-π, on a considéré l'énergie globale du système des trois électrons (π,π^*) de l'aminoxyle et du cétyle. Cette énergie diminue dans les deux composés isoélectroniques à mesure que l'angle de torsion du radical augmente. Il en est de même pour le système (φ_u, spNO) contenant trois électrons σ que l'on peut associer à la liaison NO de l'iminoxyle. A ce propos il faut souligner que la liaison σNO et le système des trois électrons qui lui sont associés possèdent des énergies très semblables dans les deux groupements nitroxydes si l'on considère des angles de torsions τ = 50-65° voisins de la valeur de 58° déterminée dans l'optimisation de géométrie.

Dans le radical aminoxyle supposé plan (tableau III.21) les énergies des liaisons sont destabilisées par le pincement des deux liaisons partant de l'azote, particulièrement le système π et les liaisons NH.

) Energies de liaison et populations de recouvrement

L'étude des énergies des liaisons localisées fournit, dans son ensemble, des résultats comparables à ceux de l'analyse de population mais cependant moins tributaires de la base de fonctions atomiques. A une stabilisation de l'énergie de liaison localisée correspond un accroissement de la population de recouvrement entre les deux atomes considérés. A une déstabilisation de l'énergie de liaison on peut associer une diminution de la population de recouvrement correspondante, voire une population de recouvrement négative.

Ces deux méthodes d'analyse de la fonction d'onde sont étroitement corrélées, à un point tel qu'un des critères proposés pour la localisation des orbitales moléculaires est justement de maximiser les populations de recouvrement entre les couples d'atomes chimiquement liés (18).

3) Contributions des liaisons localisées à l'énergie de perturbation

La localisation des orbitales virtuelles issues du calcul SCF fournit un jeu de fonctions localisées dans lequel il est possible de distinguer des orbitales de liaisons antiliantes et des orbitales de type Rydberg. Les premières correspondent aux orbitales liantes obtenues par localisation des couches complètes, les secondes étant plus diffuses sur le squelette moléculaire et caractérisées essentiellement par de forts coefficients sur les fonctions gaussiennes de plus faibles exposants.

Dans le souci de construire des états excités de même structure que le fondamental on a conservé la séparation σ-π pour les orbitales virtuelles. Afin de se rendre compte du rôle des orbitales de polarisation dans l'aminoxyle et le cétyle, on a localisé uniquement les orbitales virtuelles de la base polarisée auxquelles il est possible de faire correspondre une orbitale virtuelle du calcul en base réduite.

a) Définition des contributions de liaison

On a vu précédemment que les états excités à trois électrons découplés qui sont responsables de la polarisation de spin permettent d'obtenir une correction à l'énergie de perturbation (I-67)

$$E_{sp} = \sum_{d} \sum_{v^*} E_{sp(d \to v^*)}$$

où

$$E_{sp(d\to v^*)} = \frac{3}{2} \frac{\langle \varphi_d \varphi_u \mid \varphi_u \varphi_{v^*} \rangle^2}{E_0 - E_{d\to v^*}} \qquad \text{(III-1)}$$

est la correction à l'énergie due à l'intéraction de configuration avec l'état excité $(d \to v^*)$. Compte tenu de la localisation des orbitales doublement occupées φ_d et virtuelles φ_{v^*} on va définir la contribution locale à l'énergie de perturbation par

$$E_{sp(\ell)} = \sum_{d} \sum_{v^*} \frac{1}{2} (\delta_{d\ell} + \delta_{v^*\ell^*}) E_{sp(d\to v^*)} \qquad \text{(III-2)}$$

ù φ_ℓ est l'orbitale occupée localisée sur la liaison, couche nterne ou paire libre considérée et φ_{ℓ^*} une orbitale antiliante u Rydberg localisée dans la même région de l'espace.

es contributions de liaison ainsi définies sont données pour 'aminoxyle (tableau III.22), le cétyle (tableau III.23) et l'imi- oxyle (tableau III.24) en fonction de l'angle de torsion α .

Analyse structurale des contributions de liaison

Quelle que soit la valeur de l'angle de torsion dans les trois omposés , plus de la moitié de la correction à l'énergie est ap- ortée par la liaison localisée sur le centre radicalaire qui est e même symétrie que l'orbitale contenant l'électron non-apparié.

insi, dans l'aminoxyle et le cétyle, les contributions prépondé- antes sont celles des liaisons πNO et πCO ; elles sont dues essen- iellement aux excitations de l'orbitale π vers des orbitales -Rydberg car le terme d'intéraction $\langle\pi\pi^*|\pi^*\text{Ryd}\pi\rangle$ avec le fondamen- al est dans ce cas une intégrale faisant intervenir trois fonc- ions localisées dans la même région de l'espace. Dans l'imino- yle, la contribution prépondérante est pour la même raison celle es fonctions σ localisées sur la liaison NO, le terme d'intérac- ion étant cette fois ci $\langle\sigma\text{NO}\ \varphi_u \mid \varphi_u\ \text{Ryd}\ \sigma\text{NO}\rangle$.

es autres contributions importantes proviennent des doublets de 'oxygène dans les deux nitroxydes ; dans le cétyle au contraire e sont les contributions des liaisons CH qui sont ensuite les lus significatives. L'origine de cette différence de comportement e trouve dans la structure de l'orbitale moléculaire occupée une ois. On a déjà fait remarquer à ce sujet que l'électron non-ap- arié est presque localisé sur l'oxygène dans les nitroxydes alors u'il se trouve plutôt sur le carbone dans les cétyles (tableaux II.6 et III.7). Il n'est donc pas surprenant que les énergies de erturbation attribuées aux doublets de l'oxygène dans les nitro- ydes et aux liaisons CH dans les cétyles soient plus importantes ue les autres car elles proviennent d'états excités qui font in- ervenir de fortes intéractions monocentriques.

D'une façon générale, les variations des énergies de perturbation localisées avec la torsion du centre radicalaire ou le pincement des liaisons partant de l'azote dans l'aminoxyle plan (tableau III.25) sont faibles.

On doit remarquer enfin que la correction à l'énergie que l'on obtient par perturbation du second ordre à partir d'une intéraction de configuration limitée aux états excités responsables de la polarisation de spin est une caractéristique propre aux systèmes radicalaires. Cette correction à l'énergie qui ne provient pas d'une intéraction avec des états diexcités n'est pas à considérer comme une énergie de corrélation (*). Due à l'intéraction avec des états monoexcités à trois électrons découplés elle traduit plutôt l'écart qui sépare la fonction d'onde SCF avec contrainte de spin du meilleur modèle à particules indépendantes possible.

(*) *Pasquale von Herigonte "Structure and Bonding 12, 1 (1972)*

III - OBSERVABLES D'ORIGINE ELECTRONIQUE DES AMINOXYLES, CETYLES, IMINOXYLES EN FONCTION DE LA GEOMETRIE

Les observables électroniques calculées -moments dipolaires, potentiels d'ionisation, transitions électroniques- sont données pour les radicaux aminoxyles (tableau III.26), cétyles (tableau III.27) et iminoxyles (tableau III.28) en fonction de l'angle de torsion α et en fonction de l'angle de pincement des liaisons partant de l'azote pour les aminoxyles supposés plans (tableau III.29).

A - MOMENTS DIPOLAIRES (chapitre I, B, 1)

On ne considèrera que les moments dipolaires des nitroxydes car celui du modèle H_2CO^- ne peut être évalué d'une façon univoque puisque le système est porteur d'une charge électrique.

Le moment dipolaire de trois nitroxydes de géométries définies est actuellement connu (19). Il a pour valeur μ_I = 1.36 D ; μ_{II} = 3.12 D ; μ_{III} = 3.14 D, pour les radicaux aminoxyles I, II et III de la figure III.1 . A part dans le radical III qui ne contient aucun hétéro-atome en dehors de l'azote et de l'oxygène du centre radicalaire, il n'est pas possible de relier le moment dipolaire uniquement à la présence du groupement aminoxyle.

Résultats et discussion

Le moment dipolaire calculé pour une torsion de 20° du composé modèle H_2NO (2.85 - 2.95 D) est en accord avec la détermination expérimentale.

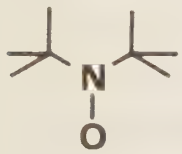
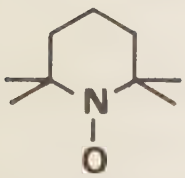
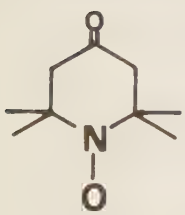
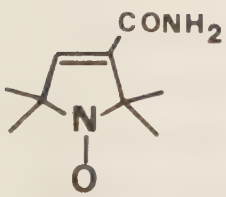
L'étude des différentes conformations montre que le moment dipolaire diminue très légèrement quand l'angle de torsion augmente dans l'aminoxyle ; il diminue d'une façon beaucoup plus nette dans l'iminoxyle. Au sujet de ce radical il faut noter que le moment dipolaire correspondant a une torsion α = 50°-65° c'est-à-dire proche de la torsion dans la géométrie d'équilibre (α = 58°) est pratiquement égal à celui de l'aminoxyle.

Les variations du moment dipolaire en fonction de l'angle de pincement des liaisons partant de l'azote sont beaucoup plus significatives. On constate une diminution de l'ordre de 0.4 à 0.5 D pour une variation de l'angle $\widehat{HNH}$ de 90° à 123° alors que la diminution est seulement de l'ordre de 0.1 D lorsque l'angle α croît de 0° à 30°.

Il semble raisonnable de penser dans ces conditions que la mesure du moment dipolaire ne doit pas permettre de conclure quant à la non-planéité du centre radicalaire dans les aminoxyles. Cependant,il serait extrêmement intéressant de connaître le moment dipolaire de radicaux dérivés de cycles à 4, 5 et 6 chaînons dont les caractéristiques structurales seraient bien définies,afin de voir si la méthode de calcul utilisée permet ou non de rendre compte des variations de cette observable avec les modifications de géométrie au niveau du centre radicalaire.

B - POTENTIELS D'IONISATION (chapitre I, B, 2)

Les seules données expérimentales dont on dispose sont relatives aux nitroxydes aminoxyles. Les potentiels d'ionisation des couches internes proviennent des études de spectrométrie photoélectronique (20) ; les résultats concernant les couches de valence sont obtenus par la même technique (21) ou par spectrométrie de masse (22). Dans ce dernier cas cependant on ne connait que le premier potentiel d'ionisation.

Radicaux		Potentiels d'ionisation (eV) 1sO	1sN	π	n	π*
	(20)	536.7(s) 536.2(t)	406.9(s) 406.4(t)			
	(21)			10.09[a]	9.26(s) 8.85(t)	7.20
	(21)			9.93[a]	9.27(s) 8.94(t)	7.31
	(22)					7.40
	(22)					7.40

(s) singulet
(t) triplet
a potentiel d'ionisation adiabatique

Sauf contre-indication, les valeurs expérimentales correspondent à des potentiels d'ionisation verticaux.

Résultats et discussion

L'attribution "expérimentale" des potentiels d'ionisation telle qu'elle figure dans le tableau ci-dessus appelle quelques commentaires. En effet, elle repose d'une part sur l'analyse de la structure vibrationnelle du spectre photoélectronique et d'autre part sur la validité d'un concept théorique approximatif, connu sous l'appellation de Théorème de KOOPMANS ($_{23}$) : "Le potentiel d'ionisation en méthode self-consistante est égal à l'opposé du multiplicateur de LAGRANGE associé à l'orbitale moléculaire qu'occupait l'électron dans la molécule non-ionisée". Ce théorème énoncé pour les systèmes à couches complètes peut être étendu aux radicaux libres moyennant la prise en compte de la multiplicité

de spin des différents états ionisés (Chapitre I).

Dire que le potentiel d'ionisation correspond à "l'énergie de l'électron éjecté" dans la molécule de départ revient alors à admettre que l'on peut décrire le système électronique avant et après ionisation par le même jeu d'orbitales moléculaires et que ces orbitales sont celles qui proviennent de la résolution des équations SCF.

a) Ordre des potentiels d'ionisation

Les calculs effectués en base polarisée sur le nitroxyde élémentaire sont en bon accord avec "l'attribution expérimentale" des potentiels d'ionisation. Le même ordre des potentiels d'ionisation est obtenu également pour le radical cétyle quelle que soit la base de gaussiennes utilisée pour le calcul de la fonction d'onde.

- Le premier potentiel d'ionisation correspond à l'arrachement de l'électron non-apparié contenu dans l'orbitale π^* antiliante du groupement nitroxyde. Dans le cétyle, ce potentiel d'ionisation est négatif, autrement dit, ce composé serait instable. Cet exemple illustre clairement les limites de l'approximation utilisée.

- Le second potentiel d'ionisation correspond à l'arrachement d'un électron non-liant d'un niveau doublement occupé. On observe en effet deux valeurs distinctes correspondant aux états singulet et triplet de l'espèce ionisée. Elles sont associées à l'orbitale moléculaire n du groupement fonctionnel.

- Le troisième potentiel d'ionisation qui correspond à l'arrachement d'un électron d'un niveau liant doublement occupé est associé à l'orbitale π du groupement fonctionnel.

- Les potentiels d'ionisation des couches internes sont attribués sans ambiguité d'après les énergies de liaison de ces électrons dans les atomes libres.

En ce qui concerne le radical iminoxyle, l'arrachement de l'électron non-

apparié correspond au troisième potentiel d'ionisation dans l'approximation de KOOPMANS si l'on considère une torsion du radical α = 50-65° voisine de celle que l'on a obtenu dans l'optimisation de géométrie.

b) Valeur des potentiels d'ionisation

Sur l'exemple des radicaux aminoxyles on peut dire que l'application du Théorème de KOOPMANS conduit à une surestimation des potentiels d'ionisation calculés, que ce soit pour les couches internes ou pour les couches de valence. Cette conclusion semble d'ailleurs générale pour les systèmes radicalaires comme le montre par ailleurs l'étude des radicaux hydrocarbonés (24,25).

L'écart entre l'expérience et les valeurs théoriques peut provenir de plusieurs facteurs. Tout d'abord, les potentiels d'ionisation sont évalués dans un cadre d'approximations qui ne tient compte, ni de la variation d'énergie de corrélation due à la perte d'un électron, ni du réarrangement électronique après ionisation. Il existe ensuite un effet non négligeable des groupements hydrocarbonés qui tendent à diminuer les potentiels d'ionisation. P. MILLIE, dans une étude précédente (26) a montré que le remplacement d'un hydrogène de H_2NO par un méthyle abaissait le premier potentiel d'ionisation de 0.8 eV environ. Un abaissement du même ordre de grandeur a été mis en évidence expérimentalement en série carbonyle (*). Il n'est donc pas étonnant que le potentiel d'ionisation calculé pour le composé non substitué soit nettement supérieur à la valeur mesurée pour des radicaux de structure beaucoup plus complexe.

---

*) *Expérimentalement* (27) H_2CO : 10.87 eV CH_3HCO : 10.20 eV

Théoriquement (26) H_2NO : 12.78 eV CH_3HNO : 12.02 eV

les nitroxydes sont supposés plans.

c) Influence de la géométrie

Les potentiels d'ionisation sont peu sensibles aux modifications de la géométrie du centre radicalaire, en accord avec les résultats expérimentaux sur les radicaux aminoxyles.

Les potentiels d'ionisation des couches internes apparaissent pratiquement indépendants de l'angle de torsion des groupements fonctionnels. Le potentiel d'ionisation des couches 1s de l'azote et de l'oxygène est quasiment le même dans les deux nitroxydes ; celui de l'oxygène est supérieur à la valeur correspondante dans le radical cétyle. Le potentiel d ionisation 1s du carbone est plus faible dans le cétyle que dans l'iminoxyle, la différence pouvant provenir du fait que cet atome n'est pas dans la même disposition vis à vis du centre radicalaire de ces deux composés.

En ce qui concerne les couches de valence, les variations des potentiels d'ionisation avec la conformation du centre radicalaire sont faibles pour les trois composés. On remarquera simplement que l'arrachement de l'électron non-apparié nécessite plus d'énergie quand la torsion du radical augmente. Malgré tout cette tendance est peu marquée.

En tout état de cause, le potentiel d'ionisation n'apparait pas comme une observable capable de traduire d'une façon significative les modifications de la géométrie des groupements fonctionnels aminoxyle, iminoxyle et cétyle.

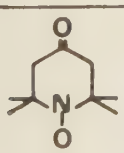
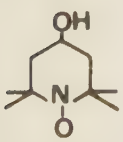
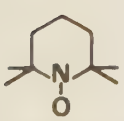
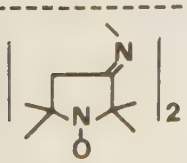
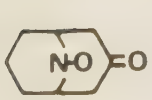
C - ENERGIES DE TRANSITION (Chapitre I, B, 3)

Les données expérimentales dont on dispose concernent uniquement les nitroxydes aminoxyles (28, 29, 30). Dans le spectre électronique de ces composés on distingue deux absorptions de nature différente :

- Une première bande d'absorption, attribuée à une transition $\pi-\pi^*$, qui se trouve dans tous les aminoxyles dialiphatiques aux environs de λ_{max} = 230-240 mμ.

- Une seconde bande d'absorption, attribuée à une transition interdite $n-\pi^*$ dont le maximum situé dans le visible varie d'un radical à l'autre λ_{max} = 420-480 mμ.

Parmi les radicaux aminoxyles de géométrie connue, on a pris deux séries d'exemples selon la valeur de l'angle $\widehat{CNC}$. Dans la première série, les données expérimentales sont relatives aux cycles à six chaînons et d'angles $\widehat{CNC}$ voisins de l'angle $\widehat{HNH}$ du composé modèle. Dans la seconde série ce sont des données qui correspondent à des structures plus tendues, d'angles $\widehat{CNC}$ inférieurs à 120°, que l'on rencontre dans les cycles à 5 chaînons ou les dérivés bicycliques. Toutes les mesures étant effectuées en solution, on s'est efforcé de comparer des résultats obtenus dans les mêmes conditions expérimentales (*).

Radical		$\widehat{CNC}$	α	$\lambda_{max}\ \pi-\pi^*$	$\lambda_{max}\ n-\pi^*$
	(30)	123°5	0°	240 mμ	450 mμ
	(30)	125°4	15°8	240 mμ	470 mμ
	(30)	125°5	19°4	240 mμ	470 mμ
	(31)	112°	0°		427 mμ
	(32)	114°2	30°1		462 mμ

L'énergie de la transition $\pi-\pi^*$ est peu sensible au solvant. L'énergie de la transition $n-\pi^*$ au contraire est fortement accrue lorsque la polarité ou le caractère liant du milieu augmente (29).

Résultats et discussion

Les valeurs calculées des énergies de transition $n-\pi^*$ dans le modèle aminoxyle montrent que l'accord avec l'expérience est nettement amélioré par l'introduction de fonctions de polarisation. Pour l'absorption $\pi-\pi^*$ par contre, on est loin de la valeur expérimentale. Cette différence de comportement entre des énergies de transition calculées dans les mêmes hypothèses SCF ne doit cependant pas surprendre. Il a été montré en effet (33) que l'on obtient généralement par cette méthode des énergies de transition $n-\pi^*$ satisfaisantes car il y a compensation des effets de polarisation et de corrélation entre les états fondamentaux et excités, ce qui n'est pas le cas des transitions $\pi-\pi^*$. On se limitera donc à l'étude de la transition de plus basse énergie (*).

Cette bande d'absorption correspond dans les trois groupements fonctionnels à l'excitation d'un électron d'une orbitale moléculaire doublement occupée vers l'orbitale contenant l'électron non-apparié. Elle nécessite moins d'énergie dans les nitroxydes que dans le cétyle si l'on prend comme angles de torsion ceux des géométries optimisées.

L'énergie de la transition $n-\pi^*$ diminue dans les deux groupements fonctionnels aminoxyle et cétyle à mesure que l'angle de torsion du radical augmente (figure III.3). Autrement dit, le maximum d'absorption est déplacé vers les grandes longueurs d'onde, aussi bien dans l'aminoxyle que dans le cétyle, quand on passe d'une structure plane a une structure pyramidale tout en conservant l'angle des liaisons qui partent de l'atome central ; le déplacement est plus important dans le cétyle que dans l'aminoxyle. Cette évolution des énergies de transition calculées est en accord avec les résultats expérimentaux pour les radicaux de géométries connues. Pour des angles $\widehat{CNC}$ de l'ordre de 123°, on observe effectivement un déplacement bathochrome de 20 mμ entre la forme plane $\alpha = 0$ et les formes pyramidales $\alpha = 15.8°$ et 19°4. Ce déplacement est de 35 mμ entre $\alpha = 0°$ et 30° quand l'angle $\widehat{CNC}$ est voisin de 115°.

(*) On a vérifié que la transition $n-\sigma^*$ permise par symétrie demande une énergie de l'ordre de 11 à 15 eV, nettement supérieure à l'énergie calculée pour la transition $\pi-\pi^*$ (8.8 eV).

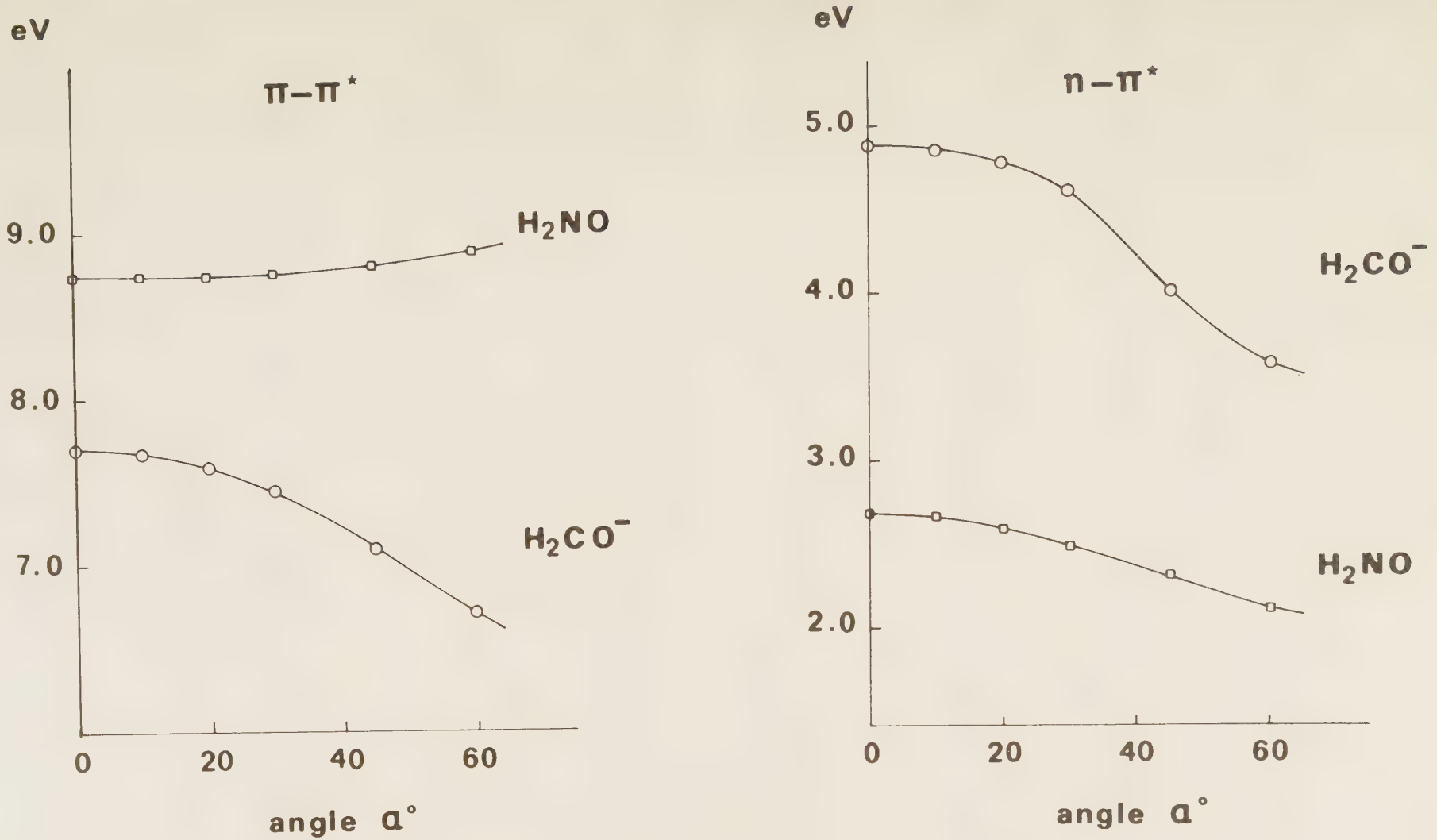


Figure III.3 : Energies de transition dans les radicaux élémentaires aminoxyle et cétyle en fonction de la torsion.

L'énergie de la transition $n-\pi^*$ calculée varie également en fonction de l'angle de pincement des liaisons partant de l'azote ainsi que le montre l'étude du radical aminoxyle supposé plan. Cette énergie augmente à mesure que l'angle $\widehat{HNH}$ se rapproche de 90° (figure III.4). Ce résultat est conforme au déplacement du maximum d'absorption vers les faibles longueurs d'onde que l'on observe quand on passe des radicaux plans dérivés des cycles à six chaînons ($\widehat{CNC} \simeq 123°$) à ceux à cinq chaînons ($\widehat{CNC} \simeq 115°$).

- Origine de la variation de l'énergie de transition $n-\pi^*$

Une analyse plus détaillée de l'énergie de transition

$$\Delta E_{n-\pi^*} = e_{\pi^*} - e_n - J_{n\pi^*} + J_{\pi^*\pi^*} + \frac{1}{2} K_{n\pi^*}$$

est possible à partir des valeurs des énergies orbitales et des différentes intégrales moléculaires.

Quand l'angle de torsion du radical augmente, l'énergie orbitale e_n n'est pas modifiée de façon significative aussi bien dans l'aminoxyle que dans le cétyle. Au contraire, l'énergie e_{π^*} de l'orbitale contenant l'électron non-apparié est stabilisée ; elle devient plus négative dans H_2NO, moins positive dans H_2CO^-. L'intégrale coulombienne $J_{\pi^*\pi^*}$ associée à cette fonction augmente avec l'angle α ainsi que l'intégrale d'échange $K_{n\pi^*}$. L'intégrale moléculaire $J_{n\pi^*}$ augmente également avec la torsion du radical dans H_2NO ; dans H_2CO^- elle diminue légèrement pour α compris entre 0° et 30° puis augmente à partir de cette valeur.

L'évolution de l'énergie de transition $\Delta E_{n-\pi^*}$ avec la non-planéité du centre radicalaire est reliée aux changements des composantes atomiques de l'orbitale contenant l'électron non-apparié. La stabilisation de l'énergie e_{π^*} correspond à l'augmentation des composantes s avec la torsion. En ce qui concerne les intégrales moléculaires, leur valeur croissante avec α peut être attribuée à la part croissante prise par les orbitales p de l'oxygène dans l'orbitale simplement occupée au détriment des orbitales p de l'azote et du carbone (tableaux III.6 et III.7). Ce transfert électronique signalé précédemment a pour conséquence une plus grande concentration des orbitales moléculaires n et π^* dans une même région de l'espace au voisinage de l'oxygène. Les contributions des intégrales monocentriques sur cet atome deviennent alors le facteur déter-

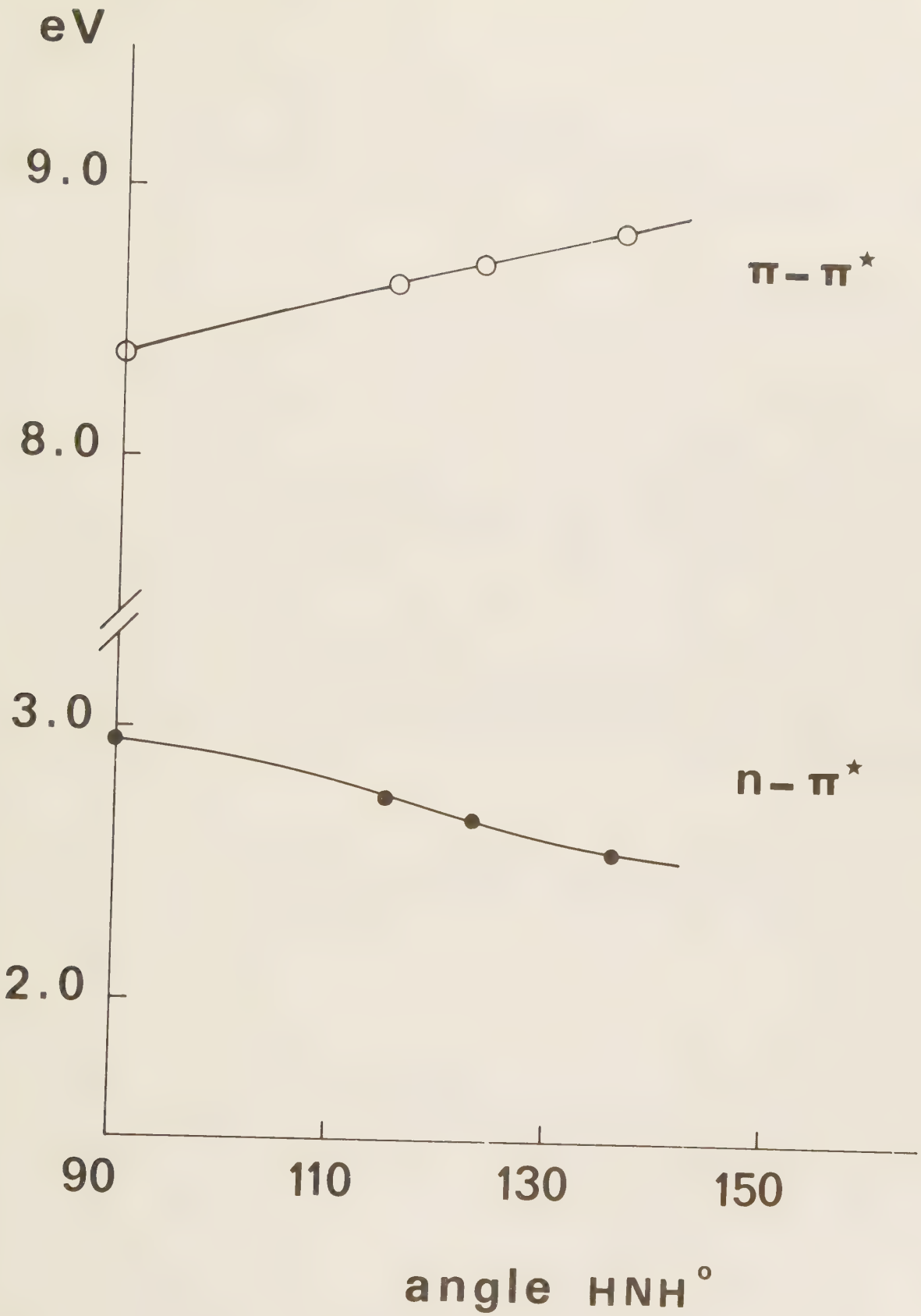


Figure III.4 : Energies de transition dans le radical élémentaire aminoxyle plan en fonction de l'angle des liaisons partant de l'azote.

minant le comportement des intégrales moléculaires avec la torsion du radical.

D - CONCLUSION

L'étude des moments dipolaires, des potentiels d'ionisation et des transitions électroniques caractéristiques des molécules étudiées montre que l'absorption $n-\pi^*$ est l'observable la plus sensible aux modifications de géométrie des groupements isoélectroniques aminoxyle et cétyle. L'accord obtenu entre les valeurs théoriques et expérimentales, tant sur le plan de l'énergie de transition que sur l'évolution de cette énergie avec la torsion du centre radicalaire ne doit cependant pas faire oublier la simplicité des modèles étudiés. Il serait souhaitable de connaître la structure géométrique et le spectre électronique d'un bien plus grand nombre de radicaux afin de confirmer -ou infirmer- la validité des calculs SCF non empiriques en ce qui concerne les relations entre l' absorption $n-\pi^*$ et la géométrie des groupements fonctionnels nitroxydes et cétyle.

TABLEAU III-1 : H_2NO - Caractéristiques énergétiques SCF (u.a.) (base réduite)

α°		0	10	20	30	45	60
Energies orbitales							
	$1a_1$-1a'	-20.6370	-20.6369	-20.6367	-20.6363	-20.6354	-20.6344
	$2a_1$-2a'	-15.6364	-15.6367	-15.6376	-15.6390	-15.6414	-15.6441
	$3a_1$-3a'	-1.3918	-1.3926	-1.3950	-1.3987	-1.4069	-1.4179
	$4a_1$-4a'	-1.0323	-1.0324	-1.0324	-1.0322	-1.0310	-1.0282
	$1b_2$-1a''	-0.7560	-0.7565	-0.7578	-0.7598	-0.7643	-0.7705
	$5a_1$-5a'	-0.6332	-0.6330	-0.6324	-0.6313	-0.6286	-0.6244
	$1b_1$-6a'	-0.5336	-0.5338	-0.5343	-0.5351	-0.5373	-0.5405
φ_u	$2b_1$-7a'	-0.4947	-0.4958	-0.4990	-0.5041	-0.5138	-0.5239
	$2b_2$-2a''	-0.4905	-0.4905	-0.4907	-0.4910	-0.4913	-0.4910
Σ e (val)		-5.0847	-5.0867	-5.0921	-5.1001	-5.1163	-5.1344
Energie cinétique		131.083405	131.089328	131.106697	131.134854	131.193554	131.266084
Répulsion électronique		81.329524	81.335282	81.353407	81.384917	81.462147	81.580847
Energie totale S.C.F.		-130.027677	-130.027647	-130.027426	-130.026646	-130.023136	-130.014727

TABLEAU III-2 : H_2NO - Caractéristiques énergétiques SCF (u.a.) (base polarisée)

α °		0	10	20	30	45	60
Energies orbitales							
	$1a_1$-1a'	-20.6092	-20.6093	-20.6096	-20.6101	-20.6108	-20.6107
	$2a_1$-2a'	-15.6341	-15.6341	-15.6340	-15.6338	-15.6331	-15.6323
	$3a_1$-3a'	-1.4147	-1.4154	-1.4173	-1.4204	-1.4270	-1.4359
	$4a_1$-4a'	-1.0156	-1.0153	-1.0144	-1.0127	-1.0087	-1.0028
	$1b_2$-1a''	-0.7498	-0.7501	-0.7510	-0.7526	-0.7561	-0.7616
	$5a_1$-5a'	-0.6418	-0.6416	-0.6412	-0.6404	-0.6380	-0.6338
	$1b_1$-6a'	-0.5383	-0.5385	-0.5390	-0.5400	-0.5423	-0.5460
	$2b_2$-2a''	-0.4539	-0.4539	-0.4541	-0.4542	-0.4538	-0.4572
φ_u	$2b_1$-7a'	-0.4201	-0.4216	-0.4258	-0.4325	-0.4451	-0.4521
Σ e (val)		-5.0241	-5.0256	-5.0299	-5.0465	-5.0484	-5.0633
Energie cinétique		130.441564	130.447666	130.465576	130.494405	130.554852	130.629910
Répulsion électronique		82.962481	82.969744	82.992181	83.031115	83.125001	83.267628
Energie totale S.C.F.		-130.125392	-130.125453	-130.125474	-130.124998	-130.121864	-130.113424

TABLEAU III-3 : H_2CO^- - Caractéristiques énergétiques SCF (u.a.) (base réduite)

$\alpha°$		0	10	20	30	45	60
Energies orbitales							
	$1a_1$-1a'	-20.1906	-20.1952	-20.1902	-20.1905	-20.1936	-20.2011
	$2a_1$-2a'	-10.9403	-10.9406	-10.9420	-10.9432	-10.9433	-10.9403
	$3a_1$-3a'	-0.9535	-0.9539	-0.9553	-0.9577	-0.9639	-0.9744
	$4a_1$-4a'	-0.5313	-0.5313	-0.5310	-0.5302	-0.5273	-0.5225
	$1b_2$-1a''	-0.3299	-0.3302	-0.3311	-0.3324	-0.3346	-0.3379
	$5a_1$-5a'	-0.2395	-0.2393	-0.2388	-0.2381	-0.2372	-0.2368
	$1b_1$-6a'	-0.1622	-0.1621	-0.1620	-0.1619	-0.1616	-0.1607
	$2b_2$-2a''	-0.0932	-0.0931	-0.0927	-0.0924	-0.0927	-0.0944
φ_u	$2b_1$-7a'	0.0239	0.0222	0.0174	0.0104	-0.0027	-0.0183
Σ e (val)		-2.2977	-2.2988	-2.3029	-2.3080	-2.3187	-2.3358
Energie cinétique		114.621803	114.626392	114.638573	114.657037	114.693407	114.743316
Répulsion électronique		75.824534	75.831735	75.854532	75.893337	75.980675	76.100879
Energie totale S.C.F.		-113.465440	-113.465685	-113.466106	-113.465884	-113.462140	-113.451694

TABLEAU III-4 : H_2CO^- - Caractéristiques énergétiques SCF (u.a.) (base polarisée)

α°	0	10	20	30	45	60
Energies orbitales						
$1a_1$-1a'	-20.1808	-20.1806	-20.1802	-20.1801	-20.1820	-20.1878
$2a_1$-2a'	-10.9294	-10.9299	-10.9311	-10.9323	-10.9325	-10.9292
$3a_1$-3a'	-0.9496	-0.9499	-0.9509	-0.9527	-0.9574	-0.9657
$4a_1$-4a'	-0.5182	-0.5181	-0.5176	-0.5165	-0.5130	-0.5073
$1b_2$-1a''	-0.3147	-0.3151	-0.3160	-0.3173	-0.3197	-0.3230
$5a_1$-5a'	-0.2410	-0.2407	-0.2401	-0.2391	-0.2372	-0.2353
$1b_1$-6a'	-0.1571	-0.1571	-0.1570	-0.1570	-0.1571	-0.1575
$1b_2$-2a''	-0.0752	-0.0749	-0.0741	-0.0731	-0.0715	-0.0703
φ_u $2b_1$-7a'	0.0517	0.0495	0.0437	0.0355	0.0222	0.0099
Σ e (val)	-2.2300	-2.2311	-2.2339	-2.2380	-2.2448	-2.2546
Energie cinétique	114.103971	114.108760	114.121721	114.140137	114.174645	114.218524
Répulsion électronique	76.549995	76.558134	76.583331	76.626962	76.728768	76.872380
Energie totale S.C.F.	-113.531012	-113.531402	-113.532168	-113.532316	-113.528827	-113.518070

TABLEAU III-5 : H_2CNO - Caractéristiques énergétiques SCF (u.a.) (base réduite)

α°		0	20	35	50	65
Energies orbitales						
	1a'	-20.6755	-20.6829	-20.6898	-20.6902	-20.6873
	2a'	-15.6988	-15.6947	-15.6883	-15.6871	-15.6881
	3a'	-11.3349	-11.3288	-11.3206	-11.3139	-11.3095
	4a'	-1.4151	-1.4233	-1.4366	-1.4524	-1.4717
	5a'	-1.1837	-1.1801	-1.1746	-1.1681	-1.1574
	6a'	-0.8181	-0.8187	-0.8207	-0.8242	-0.8297
	7a'	-0.7016	-0.7009	-0.7020	-0.7039	-0.7041
	8a'	-0.6888	-0.6904	-0.6879	-0.6832	-0.6782
	1a''	-0.6269	-0.6309	-0.6372	-0.6433	-0.6499
	9a'	-0.5299	-0.5228	-0.5139	-0.5109	-0.5127
φ_u	10a'	-0.4371	-0.4679	-0.5214	-0.5707	-0.6072
	2a''	-0.4280	-0.4302	-0.4322	-0.4327	-0.4316
Σ e (val)		-6.6107	-6.6313	-6.6558	-6.7041	-6.7389
Energie cinétique		168.718616	168.777915	168.896405	169.035842	169.187607
Répulsion électronique		121.199261	121.365749	121.740541	122.380871	123.360806
Energie totale S.C.F.		-167.728187	-167.736366	-167.749694	-167.761691	-167.762702

TABLEAU III-6 : H_2NO - Population partielle de l'orbitale moléculaire contenant l'électron non-apparié

	α °	0	10	20	30	45	60
Azote	s	0.0	0.0005	0.0019	0.0037	0.0062	0.0077
		0.0	0.0007	0.0024	0.0046	0.0076	0.0092
	y	0.1679	0.1654	0.1579	0.1463	0.1264	0.1085
		0.2408	0.2368	0.2256	0.2090	0.1800	0.1554
	z	0.0	0.0004	0.0016	0.0032	0.0059	0.0078
		0.0	0.0006	0.0021	0.0043	0.0078	0.0104
	Total p	0.1679	0.1658	0.1595	0.1495	0.1323	0.1240
		0.2408	0.2374	0.2277	0.2133	0.1878	0.1658
	o.a. pol.	0.0046	0.0046	0.0048	0.0049	0.0050	0.0050
	Total	0.1679	0.1663	0.1614	0.1532	0.1385	0.1163
		0.2454	0.2427	0.2349	0.2228	0.2004	0.1800
Oxygène	s	0.0	0.0000	0.0000	0.0001	0.0001	0.0000
		0.0	0.0000	0.0000	0.0001	0.0001	0.0000
	y	0.8321	0.8333	0.8371	0.8436	0.8558	0.8682
		0.7483	0.7504	0.7567	0.7669	0.7864	0.8046
	z	0.0	0.0001	0.0003	0.0005	0.0004	0.0001
		0.0	0.0001	0.0004	0.0007	0.0007	0.0003
	Total p	0.8321	0.8334	0.8374	0.8441	0.8562	0.8683
		0.7483	0.7505	0.7571	0.7676	0.7871	0.8049
	o.a. pol.	-0.0002	-0.0002	-0.0002	-0.0003	-0.0003	-0.0003
	Total	0.8321	0.8334	0.8374	0.8442	0.8563	0.8683
		0.7481	0.7503	0.7569	0.7674	0.7879	0.8046
Hydrogène	s	0.0	0.0002	0.0006	0.0013	0.0026	0.0038
		0.0	0.0003	0.0011	0.0022	0.0042	0.0061
	o.a.pol.	0.0033	0.0032	0.0029	0.0026	0.0019	0.0014
	Total	0.0	0.0002	0.0006	0.0013	0.0026	0.0038
		0.0033	0.0035	0.0040	0.0048	0.0061	0.0075

Entrées doubles : base réduite / base polarisée

TABLEAU III-7 : H_2CO^- - Population partielle de l'orbitale moléculaire contenant l'électron non-apparié

	α °	0	10	20	30	45	60
Carbone	s	0.0	0.0043	0.0155	0.0298	0.0486	0.0566
		0.0	0.0047	0.0170	0.0323	0.0524	0.0615
	y	0.6038	0.5963	0.5742	0.5395	0.4675	0.3829
		0.6440	0.6363	0.6140	0.5793	0.5105	0.4298
	z	0.0	0.0020	0.0080	0.0171	0.0334	0.0462
		0.0	0.0022	0.0086	0.0185	0.0368	0.0525
	Total p	0.6038	0.5983	0.5822	0.5566	0.5009	0.4291
		0.6440	0.6385	0.6226	0.5978	0.5473	0.4823
	o.a. pol.	0.0095	0.0099	0.0109	0.0121	0.0132	0.0129
	Total	0.6038	0.6026	0.5977	0.5864	0.5495	0.4857
		0.6535	0.6531	0.6505	0.6422	0.6129	0.5567
Oxygène	s	0.0	0.0000	0.0001	0.0002	0.0003	0.0003
		0.0	0.0000	0.0001	0.0002	0.0004	0.0005
	y	0.3962	0.3959	0.3969	0.4025	0.4306	0.4877
		0.3338	0.3328	0.3318	0.3351	0.3566	0.4065
	z	0.0	0.0002	0.0007	0.0013	0.0017	0.0012
		0.0	0.0002	0.0008	0.0014	0.0019	0.0015
	Total p	0.3962	0.3961	0.3976	0.4038	0.4323	0.4889
		0.3338	0.3330	0.3326	0.3365	0.3585	0.4080
	o.a. pol.	0.0005	0.0004	0.0004	0.0003	0.0002	0.0001
	Total	0.3962	0.3961	0.3977	0.4040	0.4326	0.4892
		0.3338	0.3334	0.3331	0.3370	0.3591	0.4086
Hydrogène	s	0.0	0.0006	0.0023	0.0048	0.0090	0.0125
		0.0	0.0007	0.0028	0.0057	0.0106	0.0151
	o.a. pol.	0.061	0.0060	0.0054	0.0047	0.0034	0.0021
	Total	0.0	0.0006	0.0023	0.0048	0.0090	0.0125
		0.0061	0.0067	0.0082	0.0104	0.0140	0.0172

Entrées doubles : base réduite / base polarisée

TABLEAU III-8 : H_2CNO - Population partielle de l'orbitale moléculaire contenant l'électron non-apparié

	α°	0	20	35	50	65
Azote	s	0.0	0.0150	0.0224	0.0203	0.0139
	x	0.3893	0.2792	0.1546	0.0787	0.0361
	z	0.0	0.0107	0.0174	0.0185	0.0185
	Total p	0.3893	0.2899	0.1720	0.0972	0.0546
	Total	0.3893	0.3049	0.1944	0.1175	0.0685
Oxygène	s	0.0	0.0002	0.0004	0.0005	0.0004
	x	0.5796	0.6366	0.6329	0.4673	0.2060
	z	0.0	0.0310	0.1502	0.3964	0.7090
	Total p	0.5796	0.6676	0.7831	0.8637	0.9150
	Total	0.5796	0.6678	0.7835	0.8642	0.9154
Carbone	s	0.0	0.0022	0.0044	0.0059	0.0068
	x	-0.0026	-0.0018	-0.0006	0.0003	0.0008
	z	0.0	0.0034	0.0066	0.0080	0.0078
	Total p	-0.0026	0.0016	0.0060	0.0083	0.0086
	Total	-0.0026	0.0038	0.0104	0.0142	0.0154
H_{syn}	s	0.0168	0.0143	0.0083	0.0036	0.0006
H_{anti}	s	0.0168	0.0092	0.0034	0.0005	0.0002

z^2 dans l'orbitale moléculaire contenant l'électron non-apparié

	$\widehat{HNH}$°	90	115	123	136
Azote	y	0.1885	0.1723	0.1679	0.1625
		0.2651	0.2460	0.2408	0.2348
	o.a. pol.	0.0052	0.0047	0.0046	0.0044
	Total	0.1885	0.1723	0.1679	0.1625
		0.2703	0.2507	0.2454	0.2392
Oxygène	y	0.8115	0.8277	0.8321	0.8375
		0.7215	0.7426	0.7483	0.7549
	o.a. pol.	-0.0002	-0.0002	-0.0002	-0.0002
	Total	0.8115	0.8277	0.8321	0.8375
		0.7213	0.7424	0.7481	0.7547
Hydrogène	o.a. pol.	0.0042	0.0034	0.0033	0.0031

Entrées doubles : base réduite
base polarisée

TABLEAU III-10 : H_2NO - Populations de recouvrement atomiques σ et π

	α °	0	10	20	30	45	60
N-O	σ	0.132	0.131	0.128	0.120	0.099	0.063
		0.395	0.396	0.395	0.395	0.389	0.375
	π	0.007	0.006	0.003	-0.001	-0.012	-0.029
		0.027	0.025	0.022	0.015	0.001	-0.021
	Total	0.139	0.137	0.131	0.119	0.087	0.034
		0.422	0.421	0.417	0.410	0.390	0.354
N-H	σ	0.726	0.726	0.727	0.729	0.732	0.735
		0.778	0.778	0.779	0.781	0.783	0.786
	π	0.0	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002
		0.025	0.025	0.024	0.022	0.021	0.020
	Total	0.726	0.726	0.727	0.729	0.733	0.737
		0.803	0.803	0.803	0.803	0.804	0.806

Entrées doubles : base réduite
base polarisée

TABLEAU III-11 : H_2CO^- - Populations de recouvrement atomiques σ et π

	α°	0	10	20	30	45	60
C-O	σ	0.413	0.412	0.409	0.402	0.378	0.332
		0.687	0.687	0.689	0.688	0.682	0.668
	π	0.001	0.002	0.004	0.008	0.011	0.001
		0.029	0.030	0.031	0.035	0.037	0.025
	Total	0.414	0.414	0.413	0.410	0.389	0.333
		0.716	0.717	0.720	0.723	0.719	0.693
C-H	σ	0.814	0.814	0.815	0.818	0.825	0.834
		0.853	0.854	0.854	0.855	0.857	0.859
	π	0.0	-0.002	-0.006	-0.010	-0.014	-0.012
		0.017	0.014	0.009	0.003	-0.004	-0.005
	Total	0.814	0.812	0.809	0.808	0.811	0.822
		0.870	0.868	0.863	0.858	0.853	0.854

Entrées doubles : base réduite
base polarisée

TABLEAU III-12 : H_2CNO - Populations de recouvrement atomiques σ et π

	$\alpha°$	0	20	35	50	65
N-O	σ	0.229	0.247	0.233	0.184	0.129
	π	0.025	0.018	0.009	-0.001	-0.014
	Total	0.254	0.265	0.242	0.183	0.115
C-N	σ	0.193	0.229	0.275	0.297	0.288
	π	0.459	0.463	0.468	0.472	0.477
	Total	0.652	0.692	0.743	0.769	0.765
$C-H_{syn}$	σ	0.819	0.819	0.819	0.819	0.819
$C-H_{anti}$	σ	0.819	0.813	0.808	0.804	0.804

TABLEAU III-13 : H_2NO^- - Populations de recouvrement atomiques σ et π

	$\widehat{HNH}^\circ$	90	115	123	136
N-O	σ	0.141	0.144	0.132	0.103
		0.396	0.401	0.395	0.377
	π	0.014	0.008	0.007	0.005
		0.035	0.029	0.027	0.024
	Total	0.155	0.152	0.139	0.108
		0.431	0.430	0.422	0.401
N-H	σ	0.707	0.723	0.726	0.729
		0.759	0.777	0.778	0.778
	π	0.0	0.0	0.0	0.0
		0.026	0.025	0.025	0.025
	Total	0.707	0.723	0.726	0.729
		0.785	0.802	0.803	0.803

Entrées doubles : base réduite
base polarisée

TABLEAU III-14 : H_2NO - Populations atomiques σ et π

	α°	0	10	20	30	45	60
Azote	σ	5.573	5.573	5.573	5.573	5.579	5.593
		5.565	5.565	5.565	5.565	5.565	5.572
	π	1.831	1.829	1.824	1.816	1.798	1.773
		1.730	1.729	1.726	1.721	1.718	1.706
	Total	7.404	7.402	7.397	7.389	7.377	7.366
		7.295	6.294	7.291	7.288	7.283	7.278
Oxygène	σ	7.086	7.085	7.084	7.082	7.077	7.067
		6.999	6.999	7.000	7.001	7.002	7.002
	π	1.168	1.170	1.174	1.180	1.194	1.215
		1.244	1.244	1.244	1.244	1.246	1.252
	Total	8.254	8.255	8.258	8.262	8.271	8.282
		8.243	8.243	8.244	8.245	8.248	8.254
Hydrogène	σ	0.671	0.671	0.671	0.672	0.672	0.670
		0.718	0.718	0.718	0.718	0.716	0.713
	π	0.0	0.000	0.001	0.002	0.004	0.006
		0.013	0.013	0.014	0.016	0.018	0.021
	Total	0.671	0.671	0.672	0.674	0.676	0.676
		0.731	0.731	0.732	0.734	0.734	0.734

Entrées doubles : base réduite
base polarisée

TABLEAU III-15 : H_2CO^- - Populations atomiques σ et π

	α°	0	10	20	30	45	60
Carbone	σ	4.692	4.691	4.687	4.683	4.673	4.658
		4.922	4.898	4.896	4.893	4.889	4.887
	π	1.408	1.406	1.403	1.400	1.412	1.451
		1.334	1.355	1.351	1.350	1.360	1.397
	Total	6.100	6.097	6.090	6.083	6.085	6.109
		6.256	6.253	6.247	6.243	6.249	6.284
Oxygène	σ	7.317	7.314	7.316	7.321	7.338	7.370
		7.067	7.068	7.070	7.076	7.087	7.118
	π	1.592	1.592	1.593	1.590	1.570	1.523
		1.626	1.626	1.627	1.624	1.606	1.562
	Total	8.909	8.906	8.909	8.911	8.908	8.893
		8.693	8.694	8.697	8.700	8.693	8.680
Hydrogène	σ	0.998	0.998	0.998	0.998	0.994	0.987
		1.017	1.017	1.017	1.016	1.010	0.997
	π	0.0	0.001	0.003	0.005	0.009	0.012
		0.009	0.009	0.011	0.013	0.017	0.021
	Total	0.998	0.999	1.001	1.003	1.003	0.999
		1.026	1.026	0.028	1.029	1.027	1.018

Entrées doubles : base réduite
base polarisée

TABLEAU III-16 : H_2CNO - Populations atomiques σ et π

	α°	0	20	35	50	65
Azote	σ	6.173	6.156	6.136	6.124	6.123
	π	1.140	1.135	1.127	1.121	1.117
	Total	7.313	7.291	7.263	7.245	7.240
Oxygène	σ	6.389	6.361	6.326	6.302	6.282
	π	1.878	1.887	1.899	1.909	1.922
	Total	8.267	8.248	8.225	8.211	8.204
Carbone	σ	4.794	4.838	4.895	4.933	4.957
	π	0.982	0.978	0.974	0.970	0.961
	Total	5.776	5.816	5.869	5.903	5.918
H_{syn}		0.822	0.825	0.826	0.826	0.823
H_{anti}		0.822	0.819	0.817	0.815	0.816

TABLEAU III-17 : H_2NO^- - Populations atomiques σ et π

	$\widehat{HNH}$ °	90	115	123	136
Azote	σ	5.614	5.577	5.573	5.574
		5.592	5.568	5.565	5.567
	π	1.811	1.827	1.831	1.837
		1.701	1.724	1.730	1.735
	Total	7.425	7.404	7.404	7.411
		7.293	7.292	7.295	7.302
Oxygène	σ	7.024	7.071	7.086	7.108
		6.937	6.984	6.999	7.022
	π	1.189	1.173	1.168	1.163
		1.270	1.250	1.244	1.238
	Total	8.213	8.244	8.254	8.271
		8.207	8.234	8.243	8.260
Hydrogène	σ	0.681	0.676	0.671	0.659
		0.735	0.724	0.718	0.705
	π	0.0	0.0	0.0	0.0
		0.015	0.013	0.013	0.014
	Total	0.681	0.676	0.671	0.659
		0.750	0.737	0.731	0.719

Entrées doubles : base réduite / base polarisée

TABLEAU III-18 : H_2NO - Energiesdes liaisons localisées (u.a.)

$\alpha°$	0	10	20	30	45	60
1sO	-52.5409	-52.5407	-52.5405	-52.5401	-52.5392	-52.5382
	-52.5123	-52.5124	-52.5126	-52.5131	-52.5138	-52.5136
1sN	-40.0427	-40.0431	-40.0440	-40.0454	-40.0479	-40.0507
	-40.0408	-40.0408	-40.0408	-40.0406	-40.0400	-40.0393
σNO	-7.8174	-7.8155	-7.8099	-7.8004	-7.7767	-7.7368
	-8.1672	-8.1656	-8.1608	-8.1529	-8.1342	-8.1020
NH	-3.8407	-3.8414	-3.8435	-3.8465	-3.8521	-3.8559
	-3.8409	-3.8412	-3.8425	-3.8441	-3.8473	-3.8513
sp_2O	-6.9047	-6.9053	-6.9069	-6.9097	-6.9164	-6.9267
	-6.8181	-6.8188	-6.8209	-6.8243	-6.8311	-6.8400
πNO	-5.3834	-5.3815	-5.3755	-5.3657	-5.3478	-5.3297
	-5.4719	-5.4694	-5.4623	-5.4509	-5.4284	-5.4066
π^*NO	-2.7523	-2.7534	-2.7566	-2.7624	-2.7747	-2.7902
	-2.6153	-2.6169	-2.6220	-2.6305	-2.6487	-2.6692
$(\pi,\pi^*)NO$	-8.1357	-8.1349	-8.1321	-8.1281	-8.1225	-8.1199
	-8.0872	-8.0863	-8.0843	-8.0814	-8.0771	-8.0758

Entrées doubles : base réduite
base polarisée

TABLEAU III-19 : H_2CO^- - Energies des liaisons localisées (u.a.)

α°	0	10	20	30	45	60
1sO	-52.0938	-52.0937	-52.0934	-52.0937	-52.0963	-52.1044
	-52.0833	-52.0818	-52.0787	-52.0759	-52.0691	-52.0680
1sC	-28.8510	-28.8515	-28.8527	-28.8540	-28.8542	-28.8513
	-28.8408	-28.8413	-28.8426	-28.8438	-28.8441	-28.8409
σCO	-6.9289	-6.9282	-6.9261	-6.9226	-6.9188	-6.9189
	-7.0345	-7.0335	-7.0314	-7.0279	-7.0182	-7.0058
CH	-2.2132	-2.2147	-2.2186	-2.2243	-2.2350	-2.2447
	-2.1914	-2.1854	-2.1880	-2.1932	-2.1971	-2.2138
sp_2O	-6.3540	-6.3544	-6.3555	-6.3582	-6.3668	-6.3829
	-6.3430	-6.3421	-6.3411	-6.3415	-6.3441	-6.3554
πCO	-4.7110	-4.7098	-4.7039	-4.6880	-4.6253	-4.5000
	-4.8361	-4.8351	-4.8311	-4.8186	-4.7652	-4.6535
π^*CO	-3.7462	-3.7445	-3.7417	-3.7421	-3.7637	-3.8230
	-3.6674	-3.6483	-3.6296	-3.6151	-3.6014	-3.6552
$(\pi,\pi^*)CO$	-8.4572	-8.4543	-8.4456	-8.4301	-8.3890	-8.3230
	-8.5035	-8.4834	-8.4607	-8.4367	-8.3666	-8.3087

Entrées doubles : base réduite
base polarisée

TABLEAU III-20 : H_2CNO - Energies des liaisons localisées (u.a.)

α°	0	20	35	50	65
1sO	-52.5797	-52.5870	-52.5938	-52.5941	-52.5911
1sN	-40.1054	-40.1013	-40.0950	-40.0941	-40.0953
1sC	-29.2431	-29.2369	-29.2286	-29.2217	-29.2172
σCN	-6.6780	-6.6850	-6.7103	-6.7462	-6.7803
CH_{syn}	-2.7524	-2.7442	-2.7277	-2.7277	-2.7442
CH_{anti}	-2.7524	-2.7230	-2.6927	-2.6620	-2.6250
πCN	-4.0976	-4.0968	-4.0943	-4.0967	-4.1029
πO	-6.5544	-6.5686	-6.5832	-6.5858	-6.5819
σNO	-6.7736	-7.1930	-7.6566	-7.9212	-8.0563
spO	-7.1391	-7.1258	-7.1012	-7.0602	-7.0199
spNO	-6.7736	-6.3936	-5.8862	-5.5910	-5.3925
φ_uNO	-2.2788	-2.3122	-2.3799	-2.4606	-2.5565
(sp,φ_u)NO	-9.0524	-8.7058	-8.2661	-8.0516	-7.9490

TABLEAU III-21 : H_2NO - Energies des liaisons localisées (u.a.)

$\widehat{HNH}°$	90	115	123	136
1sO	-52.5586	-52.5459	-52.5409	-52.5328
	-52.5173	-52.5168	-52.5123	-52.5048
1sN	-40.0392	-40.0424	-40.0427	-40.0530
	-40.0242	-40.0415	-40.0408	-40.0392
σNO	-7.7617	-7.8057	-7.8174	-7.8348
	-8.3706	-8.1576	-8.1672	-8.1810
NH	-3.7978	-3.8320	-3.8407	-3.8513
	-3.7177	-3.8323	-3.8409	-3.8514
sp_2O	-6.9439	-6.9143	-6.9047	-6.8896
	-6.7367	-6.8267	-6.8181	-6.8045
πNO	-5.4094	-5.3905	-5.3834	-5.3722
	-5.4807	-5.4796	-5.4719	-5.4607
π^*NO	-2.7345	-2.7483	-2.7523	-2.7582
	-2.6030	-2.6103	-2.6153	-2.6221
$(\pi,\pi^*)NO$	-8.1439	-8.1388	-8.1357	-8.3104
	-8.0837	-8.0899	-8.0872	-8.0828

Entrées doubles : base réduite
base polarisée

TABLEAU III-22 : H_2NO - Energies de perturbation localisées (u.a.)

α°	0	10	20	30	45	60
σNO	0.001024	0.001049	0.001123	0.001237	0.001414	0.001518
	0.003246	0.003271	0.003354	0.003484	0.003733	0.003911
πNO	0.005461	0.005403	0.005233	0.004962	0.004469	0.003987
	0.008077	0.007984	0.007795	0.007479	0.006822	0.006112
Total NO	0.006485	0.006452	0.006356	0.006199	0.005883	0.005505
	0.011323	0.011255	0.011149	0.010963	0.010555	0.010023
NH	0.000105	0.000098	0.000081	0.000057	0.000026	0.000008
	0.000192	0.000180	0.000148	0.000107	0.000053	0.000022
sp_2O	0.000413	0.000413	0.000415	0.000418	0.000427	0.000444
	0.001308	0.001310	0.001324	0.001366	0.001463	0.001560
Total	0.007521	0.007474	0.007348	0.007149	0.006789	0.006409
	0.014323	0.014235	0.014093	0.013909	0.013587	0.013187
Total exact	0.008010	0.007994	0.007932	0.007797	0.007463	0.007017
	0.015426	0.015387	0.015325	0.015186	0.014828	0.014451

Entrées doubles : base réduite
base polarisée

TABLEAU III-23 : H_2CO^- - Energies de perturbation localisées (u.a.)

$\alpha°$	0	10	20	30	45	60
σCO	0.000341	0.000329	0.000303	0.000328	0.001156	0.001210
	0.001392	0.001833	0.002797	0.003600	0.003945	0.004365
πCO	0.006421	0.006450	0.006542	0.006612	0.006127	0.006351
	0.007189	0.007057	0.006672	0.006573	0.006641	0.005412
Total CO	0.006762	0.006779	0.006845	0.006940	0.007283	0.007561
	0.008581	0.008890	0.009469	0.010173	0.010586	0.009777
CH	0.001057	0.001026	0.000932	0.000787	0.000495	0.000276
	0.001761	0.001722	0.001719	0.001219	0.000995	0.000981
sp'_2O	0.000123	0.000121	0.000117	0.000116	0.000125	0.000159
	0.000259	0.000250	0.000222	0.000254	0.000281	0.000323
Total	0.009122	0.009073	0.008943	0.008746	0.008523	0.008431
	0.012621	0.012834	0.013351	0.013119	0.013138	0.012385
Total exact	0.009762	0.009719	0.009601	0.009451	0.009302	0.009191
	0.013402	0.013744	0.014445	0.014199	0.014320	0.015275

Entrées doubles : base réduite
base polarisée

TABLEAU III-24 : H_2CNO - Energies de perturbation localisées (u.a.)

α°	0	20	35	50	65
NO	0.006553	0.006174	0.005222	0.003890	0.002859
σCN	0.000553	0.000326	0.000211	0.000214	0.000201
πCN	0.000497	0.000441	0.000338	0.000256	0.000197
CH_{syn}	0.000164	0.000114	0.000034	0.000004	0.000001
CH_{anti}	0.000164	0.000043	0.000003	0.000000	0.000000
spO	0.002737	0.002683	0.002300	0.001862	0.001438
πO	0.000065	0.000088	0.000122	0.000142	0.000149
Total	0.010733	0.009869	0.008230	0.006368	0.004845
Total exact	0.011170	0.010368	0.008771	0.006894	0.005410

TABLEAU III-25 : H_2NO - Energies de perturbation localisées (u.a.)

$\widehat{HNH}$ °	90	115	123	136
σNO	0.00892	0.000984	0.001024	0.001083
	0.002710	0.003132	0.003246	0.003372
πNO	0.006045	0.005591	0.005461	0.005295
	0.008876	0.008221	0.008077	0.007872
Total NO	0.006937	0.006575	0.006485	0.006378
	0.011586	0.011353	0.011323	0.011244
NH	0.000123	0.000108	0.000105	0.000100
	0.000209	0.000197	0.000192	0.000180
sp_2O	0.000419	0.000412	0.000413	0.000413
	0.001113	0.001258	0.001308	0.001301
Total	0.008021	0.007615	0.007521	0.007404
	0.014230	0.014263	0.014323	0.014206
Total exact	0.008508	0.008113	0.008010	0.007887
	0.015424	0.015499	0.015426	0.015253

Entrées doubles : base réduite
base polarisée

TABLEAU III-26 : H_2NO - Observables électroniques

	$\alpha°$	0	10	20	30	45	60
$\vec{\mu}$(D)		2.85	2.85	2.85	2.85	2.82	2.74
		2.99	2.98	2.95	2.89	2.77	2.62
Potentiels d'ionisation (eV)	1sO	561.6	561.6	561.6	561.5	561.5	561.5
		560.8	560.8	560.8	560.8	560.8	560.8
	1sN	425.5	425.5	425.5	425.6	425.6	425.7
		425.4	425.4	425.4	425.4	425.4	425.4
	π	14.52	14.53	14.54	14.56	14.62	14.71
		14.65	14.65	14.67	14.69	14.76	14.86
	n	13.35	13.35	13.35	13.36	13.37	13.36
		12.35	12.35	12.36	12.36	12.35	12.44
	π^*	13.46	13.49	13.58	13.72	13.98	14.26
		11.43	11.47	11.59	11.77	12.11	12.30
Transitions électroniques (eV,mμ)	π-π^*	8.79	8.78	8.78	8.79	8.80	8.83
		(141)	(141)	(141)	(141)	(141)	(140)
		8.74	8.74	8.74	8.75	8.80	8.88
		(142)	(142)	(142)	(142)	(141)	(140
	n-π^*	2.23	2.21	2.17	2.10	1.96	1.81
		(557)	(561)	(572)	(591)	(633)	(686)
		2.68	2.66	2.59	2.49	2.30	2.10
		(462)	(466)	(478)	(497)	(538)	(591)

Entrées doubles : base réduite
base polarisée

TABLEAU III-27 : H_2CO^- - Observables électroniques

	α°	0	10	20	30	45	60
Potentiels d'ionisation (eV)	$1s_O$	549.4 549.1	549.5 549.1	549.4 549.1	549.4 549.1	549.5 549.2	549.7 549.3
	1sC	297.7 297.4	297.7 297.4	297.5 297.4	297.8 297.5	297.8 297.5	297.7 297.4
	π	4.41 4.28	4.41 4.27	4.41 4.27	4.41 4.27	4.40 4.28	4.37 4.29
	n	2.54 2.05	2.53 2.04	2.52 2.02	2.51 1.99	2.52 1.94	2.57 1.91
	π^*	-0.65 -1.41	-0.60 -1.35	-0.47 -1.19	-0.28 -0.97	0.07 -0.60	0.50 -0.27
Transitions électroniques (eV,mμ)	π-π^*	7.16 (173)	7.13 (174)	7.04 (176)	6.89 (180)	6.58 (189)	6.28 (197)
		7.70 (161)	7.67 (162)	7.59 (163)	7.44 (167)	7.10 (175)	6.71 (185)
	n-π^*	4.34 (286)	4.32 (287)	4.23 (293)	4.06 (305)	3.66 (339)	3.14 (395)
		4.88 (254)	4.86 (255)	4.78 (260)	4.61 (269)	4.00 (310)	3.57 (347)

Entrées doubles : base réduite
base polarisée

TABLEAU III-28 : H_2CNO - Observables électroniques

	$\alpha°$	0	20	35	50	65
$\vec{\mu}$(D)		3.29	3.15	3.00	2.91	2.76
Potentiels d'ionisation (eV)	1sO	562.6	562.8	563.0	563.0	562.9
	1sN	427.2	427.1	426.9	426.9	426.9
	1sC	308.4	308.3	308.0	307.9	307.8
	π_1	17.06	17.17	17.34	17.51	17.69
	σ	14.42	14.23	13.98	13.90	13.95
	π_2	11.65	11.71	11.76	11.77	11.74
	φ_u	11.89	12.73	14.19	15.53	16.52
Transitions électroniques (eV, mμ)	$\sigma - \varphi_u$	7.56 (164)	7.50 (165)	7.59 (163)	7.74 (160)	7.96 (156)
	$\pi_1 - \varphi_u$	7.35 (169)	7.13 (174)	6.80 (182)	6.59 (188)	6.54 (189)
	$\pi_2 - \varphi_u$	3.69 (336)	3.83 (324)	4.09 (303)	4.13 (300)	3.97 (312)

TABLEAU III-29 : H_2NO - Observables électroniques

	$\widehat{HNH}$ °	90	115	123	136
μ(D)		3.23	2.94	2.85	2.70
		3.49	3.10	2.99	2.81
Potentiels d'ionisation (eV)	1sO	562.0	561.7	561.6	561.3
		561.2	560.9	560.8	560.6
	1sN	425.4	425.5	425.5	425.5
		425.4	425.4	425.4	425.4
	π	14.50	14.52	14.52	14.52
		14.70	14.67	14.65	14.63
	n	13.19	13.36	13.35	13.29
		12.18	12.37	12.35	12.28
	π^*	13.45	13.48	13.46	13.42
		11.41	11.44	11.43	11.39
Transitions électroniques (eV,mμ)	π-π^*	8.34	8.68	8.79	8.94
		(149)	(143)	(141)	(139)
		8.38	8.66	8.74	8.87
		(148)	(143)	(142)	(140)
	n-π^*	2.69	2.32	2.23	2.09
		(461)	(534)	(557)	(593)
		2.95	2.76	2.68	2.56
		(420)	(450)	(462)	(484)

Entrées doubles : base réduite / base polarisée

BIBLIOGRAPHIE

(1) J.M. LEHN
Fortschritte der Chemischen Forschung, 15, 311 (1970)

(2) A. RASSAT
J. of Pure and Applied Chemistry, 45, 623 (1971)

(3) A. RASSAT et J. RONZAUD
J. Amer. Chem. Soc., 93, 5041 (1971)

(4) A. RASSAT et P. REY
Tetrahedron - sous presse-

(5) G.A. RUSSELL et G.R. UNDERWOOD
J. Phys. Chem., 72, 1074 (1968)

(6) E. STROM
J. Phys. Chem., 72, 4716 (1968)

(7) J.E. BENNETT, B. MILE et A. THOMAS
J. Chem. Soc. (A), p. 298 (1968)

(8) J.R. THOMAS
J. Amer. Chem. Soc., 86, 1446 (1964)

(9) M. BETHOUX, H. LEMAIRE et A. RASSAT
Bull. Soc. Chim. France, p. 1985 (1964)

(10) B.C. GILBERT et R.O.C. NORMAN
J. Chem. Soc. (B), p. 722 (1966)

(11) R.O.C. NORMAN et B.C. GILBERT
J. Phys. Chem., 71, 14 (1967)

(12) A.D. WALSH
J. Chem. Soc., p. 2306 (1953)

(13) A.D. WALSH
J. Chem. Soc., p. 2266 (1953)

(14) Y. ELLINGER, A. RASSAT, R. SUBRA et G. BERTHIER
Theoret. chim. Acta (Berl.), 10, 289 (1968)

(15) G. HERZBERG
"Molecular Spectra and Molecular Structure"
D. Van Nostrand, Princeton (1966)

(16) W. KUTZELNIGG, G. DEL RE et G. BERTHIER
Fortschritte der Chemischen Forschung, 22, 1 (1971)

(17) E. CLEMENTI et H. CLEMENTI
J. Chem. Phys., 36, 2824 (1969)

(18) V. MAGNASCO et A. PERICO
J. Chem. Phys., 47, 971 (1967)

(19) E.G. ROZANTSEV et E.N. GURYANOVA
Izv. Akad. Nauk.SSSR, Ser. Khim., p. 979 (1966)

(20) D.W. DAVIS et D.A. SHIRLEY
J. Chem. Phys., 56, 669 (1972)

(21) I. MORISHIMA, K. YOSHIKAWA, T. YONEZAWA et H. MATSUMOTO
Chem. Phys. Letters, 16, 336 (1972)

(22) G. HVISTENDAHL et K. UNDHEIM
Chemica Scripta, 1, 123 (1971)

(23) T.A. KOOPMANS
Physica, 1, 104 (1933)

(24) R. SUBRA
Thèse, Grenoble (1972)

(25) Y. ELLINGER, A. RASSAT, R. SUBRA, G. BERTHIER et P. MILLIE
A paraître.

(26) P. MILLIE
Thèse,Paris (1970)

(27) V.I. VEDENEYEV, L.V. GURVICH, V.N. KONDRATIEV, V.A. MEDVEDEV et Y.L. FRANKEVICH
"Bond Energies, Ionization Potentials and Electrons Affinities"
Edward Arnold - London (1966)

(28) R. BRIERE, H. LEMAIRE, A. RASSAT
Tetrahedron Letters, 27, 1775 (1964)

(29) H. LEMAIRE et A. RASSAT
J. Chim. Phys., 61, 1580 (1964)

(30) R. BRIERE, H. LEMAIRE et A. RASSAT
Bull. Soc. Chim. (France) p. 3273 (1965)

(31) R.M. DUPEYRE, H. LEMAIRE et A. RASSAT
J. Amer. Chem. Soc., 87, 3771 (1965)

(32) R.M. DUPEYRE et A. RASSAT
J. Amer. Chem. Soc., 88, 3180 (1966)

(33) B. LEVY
Communication personnelle

C H A P I T R E - IV

CONSTANTES DE COUPLAGE DANS LES MOLECULES SIMPLES

COMME MODELES DES RADICAUX

AMINOXYLES, CETYLES, IMINOXYLES

Dans ce chapitre nous montrons l'évolution des constantes de couplage avec la géométrie des molécules modèles H_2NO, H_2CO^- et H_2CNO. Nous considérons d'une part la contribution due à la délocalisation de l'électron non-apparié et d'autre part la contribution de la polarisation de spin provenant de l'intéraction de configuration. Pour cette dernière, nous proposons une interprétation structurale qui permet de dégager le rôle respectif des différentes liaisons d'un radical dans le phénomène de couplage.

I - INTRODUCTION

Deux raisons essentielles sont à l'origine de ce chapitre consacré exclusivement à l'étude des constantes de couplage :

- l'une est d'ordre expérimental, car ce sont bien souvent les seules données dont on dispose sur un radical libre.

- l'autre est d'ordre théorique, car ce sont des observables qui dépendent des propriétés locales de la fonction d'onde contrairement aux observables électroniques -moment dipolaire ou transitions électroniques- qui sont reliées aux propriétés moyennes.

Dans ce chapitre on ne s'attachera pas outre mesure aux valeurs numériques des couplages que l'on a discutées auparavant au cours de l'étude spécifique de la conformation d'équilibre des radicaux H_2NO, H_2CO^- et H_2NO. On s'interessera plutôt à leurs variations sous l'influence des modifications de géométrie des différents groupements fonctionnels.

II - ANALYSE STRUCTURALE DES CONSTANTES DE COUPLAGE

Les constantes de couplage a_M sont évaluées comme une somme de deux contributions (I-64).

- Une contribution directe a_d ou délocalisation que l'on calcule à partir de la fonction d'onde SCF de l'état fondamental.

- une contribution indirecte a_{sp} ou polarisation de spin que l'on calcule par un traitement de double perturbation au premier ordre.

L'écart hyperfin résultant

$$a_M = A_M(\rho_d+\rho_{sp}) \qquad \text{(IV-1)}$$

est proportionnel à la densité de spin totale par l'intermédiaire d'une constante A_M caractéristique du noyau M considéré. Ainsi,

A_H = 1596 Oe. pour l'hydrogène

A_C = 401 Oe. pour le carbone -13

A_N = 115.3 Oe. pour l'azote -14

A_O = -229.6 Oe. pour l'oxygène -17

Autrement dit, une même valeur de la densité de spin conduit à des couplages très différents selon l'atome considéré. En particulier, une densité de spin positive fournit un couplage de signe opposé pour l'oxygène du fait de la valeur négative de son facteur g_o nucléaire.

L'étude des constantes de couplage en fonction de la géométrie du centre radicalaire revient donc à considérer l'évolution des deux contributions à la densité de spin.

A - DELOCALISATION

La contribution directe à la densité de spin est donnée par

$$\rho_d = |\varphi_u(\vec{r}_M)|^2 \qquad \text{(IV-2)}$$

L'orbitale moléculaire φ_u occupée une fois qui est obtenue à la suite d'un calcul SCF reste délocalisée par construction sur l'ensemble de la molécule. On ne peut donc pas analyser de façon fine les effets de conformation sur la délocalisation de l'électron non-apparié quand la fonction d'onde de l'état fondamental est obtenue par un traitement variationnel. Lorsqu'elle est construite à partir d'orbitales de liaison totalement localisées (cf. partie I) cette analyse est possible comme on l'a montré par ailleurs pour l'interprétation des couplages à longue distance (1) (2).

B - POLARISATION DE SPIN

La contribution indirecte à la densité de spin provenant de l'intéraction de configuration entre l'état fondamental et les états monoexcités à trois électrons découplés est donnée par

$$\rho_{sp} = \sum_{d} \sum_{v^*} \rho_{sp(d \rightarrow v^*)} \qquad \text{(IV-3)}$$

avec

$$\rho_{sp} = -2 \frac{\langle \varphi_d \varphi_u \mid \varphi_u \varphi_{v^*} \rangle}{E_0 - E_{d \rightarrow v^*}} \cdot \varphi_d(\vec{r}) . \varphi_{v^*}(\vec{r}) \qquad \text{(IV-4)}$$

ou $\rho_{sp(d \rightarrow v^*)}$ est la contribution de l'état obtenu par excitation d'un électron de l'orbitale φ_d doublement occupée vers l'orbitale virtuelle φ_{v^*}, l'électron non-apparié demeurant affecté à l'orbitale φ_u.

Dans le cas ou l'on effectue le calcul de perturbation dans la base des états excités construits à l'aide des orbitales moléculaires canoniques, il est impossible de mettre en évidence l'origine de la polarisation de spin. La raison est la même que pour la contribution directe.

Au contraire, après localisation des orbitales doublement occupées d'une part et des orbitales virtuelles d'autre part, les fonctions φ_d et φ_{v^*} sont concentrées dans des régions bien précises de la molécule. On va définir les contributions locales à la polarisation de spin par

$$\rho_{sp(\ell)} = \sum_{d} \sum_{v^*} \frac{1}{2} (\delta_{d\ell} + \delta_{v^*\ell^*}) . \rho_{sp(d \rightarrow v^*)} \qquad \text{(IV-5)}$$

où φ_ℓ est l'orbitale occupée localisée sur la liaison, couche interne ou paire libre considérée et φ_{ℓ^*} une orbitale antiliante ou Rydberg localisée dans la même région de l'espace. L'attribution ne pose en général pas de problème pour les orbitales occupées. Elle est plus délicate pour les virtuelles du fait de l'utilisation de fonctions atomiques non minimales. Chaque configuration peut néanmoin

être rattachée à une excitation locale permettant ainsi l'analyse structurale.

Afin de faciliter la discussion de la polarisation de spin apportée par les différentes liaisons, on rassemblera sous la dénomination ($i \rightarrow R_{j^*}$) l'ensemble des contributions provenant de l'excitation de la liaison i vers les orbitales antiliante et/Rydberg de la liaison j. De la même façon ($i \rightarrow$ R1sA) représentera l'ensemble des contributions provenant de l'excitation de la liaison i vers les orbitales Rydbergs qui correspondent à la couche interne de l'atome A.

III - CONSTANTES DE COUPLAGE DES AMINOXYLES, CETYLES, IMINOXYLES EN FONCTION DE LA GEOMETRIE

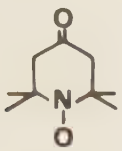
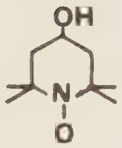
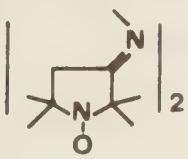
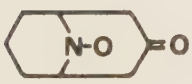
L'étude précédente a montré une nette différence entre la structure électronique des radicaux π aminoxyles et cétyles d'une part et les radicaux σ iminoxyles d'autre part. On va donc considérer séparément ces deux catégories de radicaux pour l'analyse des effets de conformation sur les densités de spin et les écarts hyperfins.

Au lieu de présenter les résultats radical par radical on va s'efforcer de mettre en évidence un certain nombre de caractères communs aux différentes constantes de couplage suivant la position de l'atome considéré dans la molécule. On distinguera, l'atome central qui est le siège de la torsion, l'atome d'oxygène qui est le deuxième atome du centre radicalaire dans les trois composés modèles, enfin les atomes en α et en β de l'atome central pour H_2CNO.

A - AMINOXYLES ET CETYLES

Les densités de spin et les constantes de couplage calculées dans les deux bases de gaussiennes sont données dans les tableaux IV.1 à IV.4 pour l'aminoxyle e dans les tableaux IV.5 à IV.8 pour le cétyle. Les tableaux IV.9 à IV.12 renferment les valeurs calculées pour l'aminoxyle en fonction de l'angle des liaisons partant de l'azote, le centre radicalaire étant supposé plan.

Les seules données expérimentales précises dont on dispose sont relatives à l'écart hyperfin a_N dans les nitroxydes aminoxyles. Pour discuter son évolution avec la torsion du radical on a repris comme exemples les composés que l'on a déjà considérés pour les transitions électroniques.

Radical		$\widehat{CNC}$	α	a_N
	(3)	123°5	0	15.15 Oe.
	(3)	125°4	15°8	16.05 Oe.
	(3)	125°5	19°4	16.30 Oe
	(4)	112°	0°	14.27 Oe
	(5)	114°2	30°1	17.55 Oe

Les écarts hyperfins étant mesurés en solution on a donné des valeurs obtenues dans les mêmes conditions expérimentales (*).

1) Atome central

Les contributions directe, indirecte et totale à la densité de spin sur l'atome central sont portées sur les figures IV.1 (base réduite) et IV.2 (base polarisée) en fonction de la torsion du radical.

(*) *L'écart hyperfin a_N présente la même particularité que la transition $n-\pi^*$ du spectre électronique, à savoir une grande sensibilité à la nature du solvant (6) (7) (8).*

a) Délocalisation

La contribution directe à la densité de spin sur l'atome central (N ou C) est nulle par raison de symétrie quand le centre radicalaire est plan. Dans ce cas l'orbitale moléculaire contenant l'électron non-apparié est en effet une orbitale π pure. Lorsque l'angle de torsion du radical augmente la contribution directe positive croît de façon parallèle dans les deux composés quelle que soit la base de gaussienne utilisée pour le calcul. Cet accroissement est plus important dans le cétyle que dans l'aminoxyle, ce qui est en accord avec l'évolution des populations partielles s dans les deux groupements fonctionnels (tableaux III.6 et III.7).

b) Polarisation de spin

La contribution indirecte à la densité de spin sur l'atome central est positive et maximale lorsque les radicaux sont plans. Au fur et à mesure que l'angle α augmente, cette polarisation de spin diminue dans les deux bases de gaussiennes, que le calcul soit effectué à partir des états excités construits sur les orbitales moléculaires canoniques ou quasi-localisées. Comme pour la contribution directe, les variations avec la torsion du centre radicalaire sont plus importantes dans le cétyle que dans l'aminoxyle, l'évolution globale étant la même.

Analyse structurale de la polarisation de spin

Les contributions des différentes liaisons $\rho_{sp(\ell)}$ à la polarisation de spin sur l'atome central d'azote ρ^{N}_{sp} et de carbone ρ^{C}_{sp} sont données respectivement dans les tableaux IV.13 et IV.14. Les plus importantes proviennent de la couche interne et des liaisons qui le relient aux atomes voisins. L'évolution de ces contributions avec la torsion du centre radicalaire est donnée dans les deux radicaux pour les calculs en base réduite (figure IV.3) et en base polarisée (figure IV.4).

i) Rôle de la couche interne

La couche 1s apporte une contribution négative à la densité de spin sur l'atome central. Elle est plus faible en valeur absolue dans le calcul en base réduite qu'en base polarisée. Quelle que soit la base, elle diminue quand la torsion du radical augmente.

- Dans les calculs en base réduite cette contribution provient des excitations de la couche 1s vers les orbitales antiliante et Rydbergs de la liaison NO ou CO (≃ 40 %), le reste étant du aux excitations vers les antiliantes des liaisons NH ou CH.

- Dans les calculs en base polarisée, la contribution négative de la couche interne est apportée dans sa quasi-totalité (90-110%) par l'état excité ($1s \rightarrow R1s^{*}$).

ii) Rôle de la liaison caractéristique du groupe fonctionnel

Les liaisons NO et CO prises dans leur ensemble ($\sigma+\pi$) apportent une contribution de signe opposé à la polarisation de spin sur l'atome central des deux radicaux. Elle est négative sur l'azote, positive sur le carbone, que le calcul tienne compte ou non des orbitales de polarisation ; ces contributions diminuent en valeur absolue avec la torsion du radical indépendamment de la base de fonctions atomiques.

- La différence de comportement des liaisons NO et CO vis à vis de la polarisation de spin sur l'atome central est due aux états excités "sans transfert de charge" ($NO \rightarrow RNO^{*}$) et ($CO \rightarrow RCO^{*}$) provenant de l'excitation de ces liaisons vers leurs propres orbitales antiliante et Rydbergs. Que le calcul soit effectué en base réduite ou en base polarisée, la contribution des états excités ($NO \rightarrow RNO^{*}$) est négative et très importante sur l'azote. La contribution des états excités ($CO \rightarrow RCO^{*}$) est au contraire positive et faible sur le carbone, elle devient même légèrement négative avec la torsion.

Les autres contributions importantes proviennent des états excités ($NH \rightarrow RNO^*$) et ($NO \rightarrow RNH^*$) dans H_2NO et des états excités ($CH \rightarrow RCO^*$) et ($CO \rightarrow RCH^*$) dans H_2CO^-. Elles sont positives et du même ordre de grandeur en valeur absolue dans les deux composés. Dans l'aminoxyle, ces contributions compensent en partie la contribution négative due aux excitations sans transfert de charge. La polarisation de spin $\rho^N_{sp(NO)}$ demeure cependant négative sur l'azote. Dans le cétyle, les contributions s'ajoutent, conduisant au contraire à une polarisation de spin $\rho^C_{sp(CO)}$ qui est positive.

La contribution des états excités à la polarisation de spin sur l'atome central par l'intermédiaire des liaisons NO et CO peut être schématisée ainsi

	H_2NO		H_2CO^-	
	base réduite	base polarisée	base réduite	base polarisée
$NO \rightarrow RNO^*$	$2.5\ \rho^N_{sp(NO)}$	$2.0\ \rho^N_{sp(NO)}$		
$CO \rightarrow RCO^*$			$0.2\ \rho^C_{sp(CO)}$	$0.2\ \rho^C_{sp(CO)}$
$NH \rightarrow RNO^*$ $NO \rightarrow RNH^*$	$-1.3\ \rho^N_{sp(NO)}$	$-0.8\ \rho^N_{sp(NO)}$		
$CH \rightarrow RCO^*$ $CO \rightarrow RCH^*$			$0.8\ \rho^C_{sp(CO)}$	$0.7\ \rho^C_{sp(CO)}$

Le reste de la contribution de la liaison NO ou CO provient des états excités qui impliquent les orbitales 1s ou $R1s^*$ de l'atome central.

iii) Rôle des liaisons partant de l'atome central

Les liaisons NH et CH apportent une contribution positive à la densité de spin sur l'atome central. Sa valeur est pratiquement la même dans les calculs en base réduite et en base polarisée. Dans les deux composés cette contribution diminue quand la torsion du radical augmente. C'est elle qui conditionne l'évolution de la polarisation de spin totale.

En base réduite comme en base polarisée, la moitié au moins de la contribution de liaison est fournie par les états excités sans transfert de charge ($NH \rightarrow RNH^*$) et ($CH \rightarrow RCH^*$).

Les autres contributions importantes proviennent des états excités ($NH \rightarrow RNO^*$) et ($CH \rightarrow RCO^*$) ainsi que des excitations complémentaires correspondantes ($NO \rightarrow RNH^*$) et ($CO \rightarrow RCH^*$). Ce sont les mêmes états excités que l'on a rencontré dans l'analyse des contributions des liaisons NO et CO. Enfin les excitations croisées entre liaisons NH et CH fournissent également une part significative de la contribution de liaison.

La contribution des états excités à la polarisation de spin sur l'atome central par l'intermédiaire des liaisons NH et CH peut être schématisée ainsi :

	H_2NO		H_2CO^-	
	base réduite	base polarisée	base réduite	base polarisée
$NH \rightarrow RNH^*$ $CH \rightarrow RCH^*$	$0.5\ \rho^N_{sp(NH)}$	$0.5\ \rho^N_{sp(NH)}$	$0.6\ \rho^C_{sp(CH)}$	$0.6\ \rho^C_{sp(CH)}$
$NO \rightarrow RNH^*$ $NH \rightarrow RNO^*$	$0.4\ \rho^N_{sp(NH)}$	$0.2\ \rho^N_{sp(NH)}$		
$CO \rightarrow RCH^*$ $CH \rightarrow RCO^*$			$0.2\ \rho^C_{sp(CH)}$	$0.2\ \rho^C_{sp(CH)}$
$NH_i \rightarrow RNH_j^*$	$0.2\ \rho^N_{sp(NH)}$	$0.2\ \rho^N_{sp(NH)}$		
$CH_i \rightarrow RCH_j^*$			$0.2\ \rho^C_{sp(CH)}$	$0.3\ \rho^C_{sp(CH)}$

Tous ces termes sont positifs et diminuent dans les deux composés quand la torsion du radical augmente. Le reste de la contribution de liaison provient d'excitations qui mettent en jeu, soit la couche interne de l'atome central, soit la liaison π pour les fortes torsions.

iv - Rôle des autres liaisons de la molécule

La couche 1s de l'oxygène et les doublets libres ont une influence négligeable sur la polarisation de spin au niveau de l'atome central.

c) Evolution du couplage avec la torsion du radical

La densité de spin résultante qui est la somme de deux contributions de même signe -délocalisation et polarisation de spin- est donc toujours positive. Elle augmente avec la non-planeité du groupement fonctionnel dans les deux composés. Cette évolution, illustrée sur les figures IV.1 et IV.2 est en accord avec les valeurs expérimentales des écarts hyperfins a_N mesurés dans les radicaux aminoxyles d'angle $\widehat{CNC}$ voisins et de torsions croissantes.

2) Atome d'oxygène

Les contributions directe et indirecte à la densité de spin sur l'oxygène sont portées sur la figure IV.5 (base réduite) et IV.6 (base polarisée) en fonction de la torsion du radical.

a) Délocalisation

La contribution directe à la densité de spin est toujours très faible quelle que soit la conformation du radical aminoxyle ou cétyle. L'orbitale moléculaire contenant l'électron non-apparié est en effet composée essentiellement d'orbitales atomiques p sur l'oxygène. Ce comportement est en accord avec l'analyse des populations partielles s dans

les deux groupements fonctionnels (tableaux III.6 et III.7).

b) Polarisation de spin

La contribution indirecte à la densité de spin est positive et peu affectée par les modifications de la géométrie du centre radicalaire. Ce résultat est indépendant de la base de fonctions atomiques quelle que soit la façon dont on a mené le traitement de perturbation (o.m. canoniques ou o.m. quasi-localisées).

Analyse structurale de la polarisation de spin

Les contributions des différentes liaisons à la polarisation de spin sur l'oxygène ρ^{O}_{sp} sont données dans les tableaux IV.15 et IV.16 respectivement pour l'aminoxyle et le cétyle. Les plus importantes proviennent de la couche interne, de la liaison avec l'atome central et des doublets libres. Leur évolution avec la torsion du centre radicalaire est donnée dans les deux radicaux pour les calculs en base réduite (figure IV.7) et en base polarisée (figure IV.8).

i) Rôle de la couche interne

La couche 1s apporte une contribution négative à la densité de spin sur l'oxygène. Elle est plus faible en valeur absolue dans le calcul en base réduite qu'en base polarisée. Quelle que soit la base ses variations avec la torsion du radical sont faibles; elle tend à devenir plus négative quand l'angle α augmente.

- Dans les calculs en base réduite cette contribution provient des excitations de la couche 1sO vers les orbitales Rydbergs RspO associées aux doublets libres ($\simeq$ 70 %). Le reste est apporté par les états excités (1sO $\rightarrow$ RNO*) et (1sO $\rightarrow$ RCO*).

- Dans les calculs en base polarisée, la contribution négative de la couche interne est due presque exclusivement (90-110 %) à l'excitation de l'orbitale 1s vers l'orbitale Rydberg qui lui est associée (1sO $\rightarrow$ R1sO).

ii) Rôle de la liaison caractéristique du groupement fonctionnel

Les liaisons NO et CO prises dans leur ensemble ($\sigma+\pi$) apportent une contribution positive à la polarisation de spin sur l'oxygène. Elle augmente avec la torsion du radical dans les deux bases gaussiennes utilisées. C'est elle qui conditionne l'évolution de la polarisation de spin totale pour les fortes torsions.

Les contributions les plus importantes proviennent des états excités qui font intervenir les doublets libres de l'oxygène ou les orbitales Rydbergs associées. Dans l'aminoxyle ce sont les états (spO → RNO^*) et (NO → RspO), dans le cétyle les états (spO → RCO^*) et (CO → RspO).

Les excitations sans transfert de charge fournissent pratiquement le reste de la contribution de liaison. Il faut remarquer à ce sujet que les états (NO → RNO^*) et (CO → RCO^*) fournissent des contributions à la polarisation de spin sur l'oxygène qui sont respectivement positive et négative, c'est-à-dire de signe opposé aux contributions de ces mêmes états à la polarisation de spin sur les atomes d'azote et de carbone. L'ensemble des résultats peut être schématisé ainsi :

	H_2NO		H_2CO^-	
	base réduite	base polarisée	base réduite	base polarisée
NO → RNO^*	$0.2\ \rho^0_{sp(NO)}$	$0.3\ \rho^0_{sp(NO)}$		
CO → RCO^*			$-\varepsilon$	$-0.3\ \rho^0_{sp(CO)}$
spO → RNO^* NO → RspO	$0.9\ \rho^0_{sp(NO)}$	$0.7\ \rho^0_{sp(NO)}$		
spO → RCO^* CO → RspO			$1.1\ \rho^0_{sp(CO)}$	$1.3\ \rho^0_{sp(CO)}$

Le reste de la contribution des liaisons NO et CO provient dans les deux composés des états excités qui impliquent les orbitales 1sO ou R1sO.

iii) Rôle des doublets de l'oxygène

Les doublets libres apportent dans les deux radicaux une contribution positive à la polarisation de spin sur l'oxygène. Elle varie peu avec la torsion du centre radicalaire, que le calcul soit effectué en base réduite ou en base polarisée.

Dans les deux bases, la contribution prépondérante est due aux excitations des doublets libres vers les orbitales Rydbergs qui leurs sont associées (spO → RspO).

Les autres contributions importantes sont apportées par les états excités (NO → RspO) et (CO → RspO) ainsi que par les excitations complémentaires (spO → RNO^*) et (spO → RCO^*). Ce sont les mêmes états excités que l'on a rencontré dans l'analyse des contributions des liaisons NO et CO.

La contribution des états excités à la polarisation de spin sur l'oxygène par l'intermédiaire des doublets libres peut être schématisée ainsi

	H_2NO		H_2CO^-	
	base réduite	base polarisée	base réduite	base polarisée
(spO → RspO)	$0.8\ \rho^0_{sp(spO)}$	$0.9\ \rho^0_{sp(spO)}$	$0.7\ \rho^0_{sp(spO)}$	$0.7\ \rho^0_{sp(spO)}$
(NO → RspO) (spO → RNO^*)	$0.3\ \rho^0_{sp(spO)}$	$0.1\ \rho^0_{sp(spO)}$		
(CO → RspO) (spO → RCO^*)			$0.4\ \rho^0_{sp(spO)}$	$0.2\ \rho^0_{sp(spO)}$

Le reste de la contribution des doublets libres provient,dans les deux composés,des états excités qui impliquent les orbitales 1sO ou R1sO.

iv) Rôle des autres liaisons de la molécule

La couche 1s de l'atome central et les liaisons qui le relient aux autres atomes de la molécule (liaisons NH et CH dans les composés modèles) ont une influence négligeable sur la polarisation de spin au niveau de l'oxygène.

c) Evolution du couplage avec la torsion du radical

La densité de spin résultante est,comme pour l'atome central,une somme de deux contributions de même signe. Elle est positive et essentiellement due à la polarisation de spin. De plus,elle est pratiquement insensible à la torsion du groupement fonctionnel. L'écart hyperfin correspondant est négatif en raison du signe du facteur g_0 nucléaire de l'oxygène. Aucun nitroxyde de géométrie connue n'ayant fait l'objet d'un enrichissement à l'oxygène -17 on ne dispose d'aucune donnée expérimentale de référence à confronter aux résultats théoriques.

3) Atomes d'hydrogène liés à l'atome central des groupements fonctionnels

Parmi les radicaux de géométrie connue, aucun ne possède un hydrogène directement lié au centre radicalaire. L'analyse de ce cas particulier est intéressante néanmoins du point de vue théorique. Les contributions directe indirecte et totale à la densité de spin sont portées sur les figures IV.9 (base réduite) et IV.10 (base polarisée) en fonction de la torsion du radical.

a) Délocalisation

La contribution directe à la densité de spin est nulle par raison de symétrie quand le centre radicalaire est plan. Cette condition n'est plus satisfaite pour $\alpha \neq 0°$. Au fur et à mesure que l'angle de torsion

augmente, l'orbitale moléculaire une fois occupée acquiert un caractère s plus important sur les hydrogènes (tableaux III.6 et III.7) et la probabilité de présence de l'électron au niveau de ces noyaux augmente. L'accroissement de la contribution directe positive est plus important dans le cétyle que dans l'aminoxyle mais l'évolution avec la torsion est la même dans les deux radicaux.

b) Polarisation de spin

La contribution indirecte à la densité de spin sur les hydrogènes est négative et maximum en valeur absolue dans la conformation plane. Elle est environ deux fois à deux fois et demi plus forte dans H_2CO^- que dans H_2NO. Elle diminue rapidement avec la torsion dans les deux composés, que le calcul de perturbation soit effectué à partir des orbitales moléculaires canoniques ou quasi-localisées et quelle que soit la base de fonctions atomiques utilisée. Comme pour la contribution directe, les variations avec la torsion du centre radicalaire sont plus importantes dans le cétyle que dans l'aminoxyle. L'évolution globale est également similaire.

Analyse structurale de la polarisation de spin

Les contributions des liaisons à la polarisation de spin sur l'hydrogène ρ_{sp}^{H} sont données dans les tableaux IV.17 et IV.18 respectivement pour l'aminoxyle et le cétyle. Une seule liaison -celle qui relie l'hydrogène à l'atome central- détermine ici le résultat, contrairement à ce que l'on a observé pour les atomes lourds.

i) Rôle de la liaison avec l'atome central

Les liaisons NH et CH apportent une contribution négative qui représente la quasi-totalité de la polarisation de spin sur l'hydrogène, quelle que soit la base de fonctions atomiques. Elle diminue en valeur absolue quand la torsion du radical augmente. C'est elle qui conditionne la valeur de la polarisation de spin totale avec la conformation des deux composés.

Qu'il s'agisse de la base réduite ou de la base polarisée, ce sont les états excités sans transfert de charge ($NH \rightarrow RNH^*$) et ($CH \rightarrow RCH^*$) qui déterminent le signe et l'ordre de grandeur de la polarisation de spin sur l'hydrogène directement lié au centre radicalaire. La contribution des états Rydbergs ($NH \rightarrow RNH$) et ($CH \rightarrow RCH$) étant faible, particulièrement en base réduite, on va pouvoir analyser de façon détaillée le terme prépondérant qui provient de l'excitation des liaisons NH et CH vers les orbitales antiliantes correspondantes. Les différentes quantités nécessaires au calcul de la polarisation de spin due à ce type d'excitation ($i \rightarrow i^*$) :

$$2 \frac{\langle iu|ui^* \rangle}{E_{(i \rightarrow i^*)} - E_0} \cdot i(\vec{H_i}).i^*(\vec{H_i})$$

sont données dans les tableaux IV.19 à IV.22.

Pour un radical donné et une base de fonctions atomiques déterminée, la différence d'énergie entre l'état excité localisé et le fondamental

$$E_{(i \rightarrow i^*)} - E_0 = e_{i^*} - e_i - J_{ii^*} + K_{iu} + K_{ui^*}$$

est peu affectée par la torsion ; les énergies orbitales sont stables (tableaux III.18 et III.19) ainsi que les intégrales moléculaires. D'autre part, la valeur des orbitales liante $i(\vec{H_i})$ et antiliante $i^*(\vec{H_i})$ au niveau de l'atome d'hydrogène dépend peu de l'angle α.

Le rapport

$$\frac{i(\vec{H_i}).i^*(\vec{H_i})}{E_{(i \rightarrow i^*)} - E_0}$$

est donc pratiquement indépendant de la conformation. Sa valeur apparaît plutôt caractéristique de la base utilisée que du radical étudié. Il vaut en effet 0.33 et 0.35 respectivement pour H_2NO et H_2CO^- en base réduite contre 0.24 et 0.25 en base polarisée.

L'évolution de la polarisation de spin avec la torsion du centre radicalaire provient donc essentiellement de la valeur de l'intégrale biélectronique $\langle i\varphi_u \mid \varphi_u i^* \rangle$. Celle-ci diminue avec les valeurs croissantes de α au fur et à mesure que les composantes atomiques s à l'orbitale moléculaire φ_u augmentent sur l'atome central. Ce résultat est illustré sur la figure IV.11 pour les radicaux H_2NO et H_2CO^- calculés en base polarisée.

ii) Rôle des autres liaisons de la molécule

La couche 1s de l'atome central et de l'oxygène ainsi que les autres liaisons et doublets libres de la molécule ont une influence négligeable sur la polarisation de spin au niveau de l'hydrogène pour des angles de torsion compris entre $\alpha = 0$ et 45°. Leur contribution devient efficace pour les fortes torsions ce qui explique l'écart entre la polarisation de spin totale et la contribution de la liaison NH ou CH pour la valeur $\alpha = 60°$.

c) Evolution du couplage avec la torsion du radical

La densité de spin résultante qui est la somme de deux contributions de signes opposés -délocalisation positive et polarisation de spin négative- varie très rapidement en fonction de la non-planéité des deux groupements fonctionnels. L'écart hyperfin correspondant a_H est négatif dans les deux composés modèles pour la conformation plane et tant que la torsion du centre radicalaire n'excède pas 40° ; il devient positif pour des valeurs supérieures de l'angle α.

Remarque -

L'addition de fonctions de polarisation à la base d'orbitales atomiques conduit à une amélioration de la fonction d'onde SCF ainsi qu'on l'a vu précédemment. Parallèlement, cette extension de base fournit un nombre croissant d'orbitales moléculaires virtuelles ce qui augmente considérablement le nombre d'états excités intervenant dans le calcul de perturbation.

La localisation des orbitales moléculaires occupées aboutit toujours, quelle que soit la base, à des fonctions 1s, des doublets libres et des orbitales de liaison localisées entre les mêmes atomes. Pour les orbitales virtuelles on obtient également des orbitales antiliantes de liaison généralement bien définies, comme dans les calculs en base minimale, avec en plus des orbitales qui présentent des caractéristiques structurales plus ou moins affirmées selon la base.

La nature même des états excités se trouve donc modifiée. L'influence des orbitales de polarisation est particulièrement nette sur les contributions provenant d'excitations qui mettent en jeu le système π. Du fait de la présence d'orbitales p sur les hydrogènes et d sur l'atome central et l'oxygène, les transferts σ-π sont répartis entre tous les états excités ; au contraire,seuls les états excités explicitement π sont capables de manifester cette forme de contribution en base réduite. Il est donc remarquable que l'on puisse rendre compte des résultats en base polarisée en faisant intervenir les contributions des mêmes états excités que pour la base réduite,en leur ajoutant seulement celles qui proviennent des excitations vers l'orbitale virtuelle Rydberg R1s associée aux couches internes.

4) Influence de l'angle des liaisons partant de l'azote

A côté de la torsion du centre radicalaire on a considéré l'influence de l'angle $\widehat{HNH}$ sur la densité de spin. On a pris des valeurs de 90°, 115°, 123° et 136° que l'on peut relier respectivement aux angles $\widehat{CNC}$ des aminoxyles dérivés des cycles à quatre, cinq, six chaînons et au ditertiobutyl nitroxyde.

Comme on s'est limité aux structures planes, seule la polarisation de spin contribue aux écarts hyperfins. On constate alors (tableaux IV.9 à IV.12) que l'évolution de cette contribution avec l'angle $\widehat{HNH}$ dépend de la base de fonctions atomiques utilisée et de la manière dont on a conduit le calcul de perturbation (o.m. canoniques ou o.m. quasi-localisées). Il n'est pas possible de relier les variations de la densité de spin aux couplages a_N et a_O en fonction de l'angle des liaisons qui partent de l'azote. L'analyse structurale des couplages ne présente donc pas d'intérêt dans ce cas.

En ce qui concerne les hydrogènes, la polarisation de spin devient de plus en plus négative quand l'angle HNH diminue de 136° à 90°.

B - IMINOXYLES

La grande différence d'énergie entre la conformation d'équilibre (α = 58°) et la forme linéaire (α = 0°) du composé modèle rend peu probable l'existence de radicaux iminoxyles de géométrie variables. L'étude des couplages avec la torsion du centre radicalaire présente donc ici un caractère purement théorique. Dans la mesure où les résultats du calcul sont fort éloignés de l'expérience pour les valeurs de α comprises dans la zone des énergies les plus stables (α = 50-65°) il peut être cependant instructif de suivre l'évolution des densités de spin calculées avec la torsion du radical pour essayer de retrouver l'origine du désaccord. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux IV.23 et IV.24.

1) Atome central

Les contributions directe, indirecte et totale à la densité de spin sur l'azote sont portées sur la figure IV.12 en fonction de la torsion du radical.

a) Délocalisation

La contribution directe à la densité de spin est nulle par symétrie dans la forme linéaire (α = 0°). Dans ce cas, l'orbitale moléculaire contenant l'électron non-apparié se comporte en effet comme une orbitable π située dans le plan moléculaire. Lorsque l'angle de torsion du radical augmente, la contribution directe positive croît, passe par un maximum aux environs de α = 40° et décroît ensuite rapidement. Elle suit donc la même évolution que la population partielle s en fonction de α (tableau III.8).

b) Polarisation de spin

La contribution indirecte à la densité de spin est positive et maximale dans la forme linéaire. Elle diminue à mesure que la torsion du radical augmente et devient négative à partir de $\alpha = 40°$ lorsque le calcul est effectué dans la base des états excités construits sur les orbitales moléculaires quasi-localisées. Le résultat obtenu dans le traitement de perturbation en orbitales canoniques présente la même évolution.

Analyse structurale de la polarisation de spin

Les contributions des différentes liaisons à la polarisation de spin sur l'atome central d'azote ρ^N_{sp} sont données dans le tableau IV.25. Comme pour l'aminoxyle, les plus importantes proviennent de la couche interne et des liaisons avec les atomes voisins. Leur évolution en fonction de la torsion du centre radicalaire est donnée sur la figure IV.13.

i) Rôle de la couche interne

La couche 1s apporte une contribution négative à la densité de spin. Comme pour l'aminoxyle celle-ci diminue quand la torsion du radical augmente.

Cette contribution provient à 80 % des excitations ($1sN \rightarrow RNO^*$) ; le reste est du aux états excités ($1sN \rightarrow RCN^*$). Ces proportions sont indépendantes de l'angle α .

ii) Rôle de la liaison caractéristique du groupe fonctionnel

La liaison σNO apporte une contribution positive à la polarisation de spin sur l'azote dans la forme linéaire ($\alpha = 0°$). Elle décroit très rapidement avec la torsion et change de signe pour des angles α supérieurs à 30°. Dans la zône des énergies stables ($\alpha = 50\text{-}65°$) la contribution $\rho^N_{sp(NO)}$ est donc négative, comme pour l'aminoxyle, mais beaucoup plus forte en valeur absolue. C'est elle qui est à l'origine de l'évolution de la polarisation de spin totale ainsi que le montre la figure IV.13.

Ce comportement provient de la contribution des états excités ($NO \rightarrow RNO^*$) qui est positive pour $\alpha = 0°$ mais devient négative à partir de 20° de torsion.

L'autre contribution importante est due aux excitations croisées entre les liaisons NO et CN. Elle est toujours positive mais décroît également quand α augmente. Les résultats peuvent être schématisés ainsi :

	$\alpha = 0$ $\rho^N_{sp(NO)} > 0$	$\alpha = 50\text{-}65°$ $\rho^N_{sp(NO)} < 0$
$NO \rightarrow RNO^*$	0.5 $\rho^N_{sp(NO)}$	2.5 $\rho^N_{sp(NO)}$
$NO \rightarrow RCN^*$ $CN \rightarrow RNO^*$	0.6 $\rho^N_{sp(NO)}$	-1.5 $\rho^N_{sp(NO)}$

L'importance relative de la contribution des excitations sans transfert de charge et des excitations croisées entre la liaison NO et la liaison partant de l'azote est pratiquement la même pour les conformations d'équilibre des deux nitroxydes (base réduite).

iii) Rôle de la liaison partant de l'atome central

La liaison σCN apporte une contribution positive à la densité de spin sur l'azote. Ce terme est maximum pour $\alpha = 0°$ et décroît avec la torsion du radical. Dans la zone des énergies stables ($\alpha = 50\text{-}65°$) il est insuffisant pour compenser la contribution négative de la liaison NO.

La contribution la plus importante à la polarisation de spin par l'intermédiaire de la liaison partant de l'azote ne provient pas des états excités sans transfert de charge comme dans l'aminoxyle ; leur contribution est d'ailleurs opposée à la contribution de liaison $\rho^{N}_{sp(CN)}$ pour les valeurs de α comprises entre 50 et 65°. Le terme prépondérant est apporté par les excitations croisées avec la liaison NO. Les résultats peuvent être schématisés ainsi :

	α = 0	α = 50-65°
$CN \rightarrow RCN^{*}$	0.4 $\rho^{N}_{sp(CN)}$	-1.0 $\rho^{N}_{sp(CN)}$
$CN \rightarrow RNO^{*}$ $NO \rightarrow RCN^{*}$	0.6 $\rho^{N}_{sp(CN)}$	2.1 $\rho^{N}_{sp(CN)}$

iv) Rôle des autres liaisons de la molécule

Les couches 1s des atomes de cartone et d'oxygène ainsi que les doublets libres et les autres liaisons de la molécule ont une influence négligeable sur la polarisation de spin au niveau de l'atome central. En particulier, la liaison πCN et le doublet π de l'oxygène n'apportent aucune contribution.

c) Evolution du couplage avec la torsion du radical

La densité de spin résultante sur l'azote est positive et augmente avec α pour les faibles torsions ; elle passe par un maximum et décroit ensuite rapidement à partir de α = 20°. Pour les angles de torsion α = 50°-65 qui sont proches de la géométrie optimisée, cette densité de spin est faible et du même ordre de grandeur que dans l'aminoxyle pris dans sa conformation d'équilibre. Un tel résultat n'est pas compatible avec les données expérimentales dans les deux séries de radicaux nitroxydes. On sait en effet que l'écart hyperfin a_N est environ deux fois plus grand dans les iminoxyles que dans les aminoxyles non conjugués (7).

La raison de ce désaccord sera donnée ultérieurement (remarque finale).

2) Atome d'oxygène

Les contributions directe, indirecte et totale à la densité de spin sur l'oxygène sont portées sur la figure IV.14 en fonction de la torsion du radical.

a) Délocalisation

La contribution directe à la densité de spin est toujours très faible quelle que soit l'angle α . En effet, l'orbitale moléculaire contenant l'électron non-apparié est essentiellement composée d'orbitales p sur l'oxygène ainsi que le montre l'analyse des populations partielles (tableau III.8).

b) Polarisation de spin

La contribution indirecte à densité de spin est positive. Elle augmente avec la torsion du radical, que le calcul de perturbation sont effectué à partir des orbitales moléculaires canoniques ou quasi-localisées.

Analyse structurale de la polarisation de spin

Les contributions des liaisons à la polarisation de spin sur l'oxygène ρ^{O}_{sp} sont données dans le tableau IV.26. Comme pour l'aminoxyle, les plus importantes proviennent de la couche interne, de la liaison avec l'azote et des doublets libres. Leur évolution est représentée sur la figure IV.15 en fonction de la torsion du radical.

i) Rôle de la couche interne

La couche 1s apporte une contribution négative à la polarisation de spin quelle que soit la valeur de l'angle α.

Cette contribution provient à 80 % des excitations de la couche 1sO vers les orbitales RspO associées au doublet σ de l'oxygène. Le reste est apporté par les états excités (1sO → RNO*). Ce sont donc les mêmes états excités qui interviennent dans les mêmes proportions, pour les deux nitroxydes, lorsque le calcul est effectué dans la même base atomique (base réduite).

ii) Rôle de la liaison caractéristique du groupement fonctionnel

La liaison σNO apporte une contribution positive de la densité de spin sur l'oxygène dans le nitroxyde σ comme dans le nitroxyde π .

Les contributions les plus importantes proviennent des excitations croisées entre la liaison NO et le doublet σ de l'oxygène. Elles apportent entre 80 et 90 % de la contribution de liaison comme dans le calcul en base réduite du radical aminoxyle.

iii) Rôle du doublet libre de l'oxygène

Le doublet σ de l'oxygène apporte une contribution positive à la densité de spin. Elle est insensible à la torsion pour les valeurs de α comprises entre 35 et 65°.

Cette contribution provient à 70 % des états excités (spO → RspO) comme dans le calcul en base réduite de l'aminoxyle. Le reste est du également aux excitations croisées entre le doublet de l'oxygène et la liaison NO.

iv) Rôle des autres liaisons de la molécule

Les couches 1s des autres atomes ainsi que les liaisons qui n'impliquent pas l'oxygène ont une influence négligeable sur la polarisation de spin. Il n'y a pas de contribution du système π .

c) Evolution du couplage avec la torsion du radical

La densité de spin résultante est positive et due essentiellement à la polarisation de spin. Elle augmente avec la torsion du radical de façon beaucoup plus nette que dans l'aminoxyle.

3) Atome de carbone lié à l'atome central

Les contributions directe, indirecte et totale à la densité de spin sur l'atome de carbone sont portées sur la figure IV.16 en fonction de la torsion du radical.

a) Délocalisation

La contribution directe à la densité de spin est nulle par symétrie pour $\alpha = 0$. Elle croît avec la torsion du radical au fur et à mesure que l'orbitale moléculaire contenant l'électron non-apparié acquiert un caractère s plus important sur le carbone (cf. tableau III.8).

b) Polarisation de spin

La contribution indirecte à la densité de spin est négative et maximale en valeur absolue pour $\alpha = 0$. Elle diminue à mesure que la torsion du radical augmente et devient positive à partir de $\alpha = 30°$ ou $40°$ suivant le traitement de perturbation (orbitales moléculaires canoniques ou quasi-localisées).

Analyse structurale de la polarisation de spin

Les contributions des liaisons à la polarisation de spin sur l'atome de carbone ρ^{C}_{sp} sont données dans le tableau IV.27. La plus importante provient de la liaison avec l'atome central ; les liaisons CH contribuent également à ρ^{C}_{sp} mais de façon moins déterminante. Leurs évolutions avec la torsion du radical est donnée sur la figure IV.17.

i) Rôle de la liaison avec l'atome central

La liaison CN apporte une contribution négative à la polarisation de spin pour $\alpha = 0°$. Elle devient positive à partir de $\alpha = 35°$. C'est elle qui conditionne le signe et la grandeur de ρ^{C}_{sp} avec la torsion du radical de la même façon que les liaisons NH et CN conditionnent la polarisation de spin sur les hydrogènes dans H_2NO et H_2CO^-.

La contribution déterminante est apportée par les états excités sans transfert de charge ($CN \rightarrow RCN^*$) qui fournissent entre 80 % et 120 % de $\rho^C_{sp(CN)}$ selon la valeur de l'angle α .

Le reste provient des excitations croisées entre la liaison CN et les liaisons CH.

ii) Rôle des liaisons avec les hydrogènes

Les deux liaisons CH apportent des contributions négatives à la polarisation de spin qui sont égales dans la forme linéaire ($\alpha = 0°$). Elles diminuent quand la torsion du radical augmente. La contribution de la liaison CH_{syn} qui est la plus proche de l'oxygène décroît cependant moins rapidement.

La quasi-totalité de ces contributions est apportée par les états excités sans transfert de charge ($CH \rightarrow RCH^*$).

iii) Rôle des autres liaisons de la molécule

La couche 1s du carbone n'apporte pas de contribution significative contrairement à ce que l'on a observé pour les atomes d'azotes et d'oxygène. Les autres liaisons et doublets libres ont une influence négligeable sur la polarisation de spin ; en particulier la contribution du système π est nulle.

c) Evolution du couplage avec la torsion du radical

La densité de spin résultante est la somme de deux contributions de signes opposés -délocalisation positive et polarisation de spin négative- tant que la torsion du radical reste faible. Elle est négative pour $\alpha = 0°$. A partir de 30-40° la polarisation de spin devient positive et les deux contributions s'ajoutent. L'écart hyperfin a_C est donc positif pour les valeurs de α proches de la géométrie optimisée (α = 50-65°).

4) Hydrogènes en β de l'atome central

Les contributions directe, indirecte et totale à la densité de spin sur les hydrogènes H_{syn} et H_{anti} sont portées sur la figure IV.18 en fonction de la torsion du radical.

a) Délocalisation

La contribution directe à la densité de spin décroît très rapidement sur l'hydrogène-anti quand la torsion du radical augmente. Sur l'hydrogène-syn elle croît pour les faibles valeurs de α, passe par un maximum et décroît ensuite comme sur l'autre hydrogène. Cette différence de comportement est due à la dissymétrie de la molécule, la plus forte densité de spin se trouvant sur l'atome le plus proche de l'oxygène.

b) Polarisation de spin

La contribution indirecte à la densité de spin est positive sur les deux hydrogènes dans la forme linéaire $\alpha = 0°$. Elle décroit rapidement sur l'hydrogène-anti quand α augmente et devient négative dans la zone de la conformation d'équilibre ($\alpha = 50\text{-}65°$). Sur l'hydrogène-syn elle croît pour les faibles torsion, passe par un maximum et décroît ensuite comme sur l'autre hydrogène. La contribution indirecte présente donc la même évolution que la contribution directe avec la torsion du radical que le calcul de perturbation soit effectué à partir des orbitales moléculaires canoniques ou quasi-localisées.

Analyse structurale de la polarisation de spin

Les contributions des liaisons à la polarisation de spin sur les hydrogènes H_{syn} et H_{anti} sont données dans le tableau IV.28. Comme dans l'aminxoyle et le cétyle c'est la liaison qui relie l'hydrogène au reste de la molécule qui détermine la valeur de la polarisation de spin.

i) Rôle des liaisons avec l'atome de carbone

Les liaisons CH_{syn} et CH_{anti} apportent une contribution qui représente la quasi-totalité de la polarisation de spin sur les hydrogènes quelle que soit la conformation du radical.

Pratiquement, les excitations sans transfert de charge ($CH \rightarrow RCH^*$) fournissent à elles seules la contribution de liaison $\rho^H_{sp(CH)}$. La contribution des états Rydbergs ($CH \rightarrow RCH$) étant faible on peut se limiter comme précédemment à l'analyse du terme prépondérant du à l'excitation ($CH \rightarrow CH^*$).

Les différentes quantités nécessaires au calcul de la densité de spin due à ce type d'excitation sont données dans les tableaux IV.29 et IV.30 respectivement pour les hydrogènes syn et anti. De même que pour les autres composés, l'évolution de la polarisation de spin avec la torsion du radical provient essentiellement de l'intégrale biélectronique $\langle CH\ \varphi_u \mid \varphi_u\ CH^* \rangle$. Ce résultat est illustré sur la figure IV.19. Les orbitales liantes et antiliantes étant bien localisées sur les liaisons CH, la faiblesse du résultat final est due au mauvais comportement de l'orbitale moléculaire φ_u.

ii) Rôle des autres liaisons de la molécule

Toutes les autres liaisons de la molécule sont sans influence sur la polarisation de spin au niveau des hydrogènes en β de l'atome central ; le système π n'y contribue pas plus que pour les autres atomes.

c) Evolution du couplage avec la géométrie

Comme la densité de spin résultante est la somme de deux contributions qui décroissent rapidement en fonction de l'angle α elle est très sensible à la torsion du centre radicalaire. De faibles variations d'angle entaînent des changements importants sur les écarts hyperfins dus aux hydrogènes syn et anti, ce qui explique en partie l'imprécision des résultats.

Remarques

Cette étude des densités de spin en fonction de la torsion du centre radicalaire du nitroxyde iminoxyle montre que la délocalisation de l'orbitale moléculaire contenant l'électron non-apparié est trop faible pour rendre compte des résultats expérimentaux lorsque la géométrie du radical est voisine de sa géométrie d'équilibre. L'addition d'orbitales de polarisation à la base atomique conduirait donc vraisemblablement à une amélioration des constantes de couplage calculées.

Au cours de l'étude du radical H_2CNO dans sa conformation d'équilibre on a déjà souligné l'insuffisance du traitement de perturbation limité au premier ordre. L'analyse structurale des résultats le confirme.

En effet, le calcul de la polarisation de spin n'inclut pas tous les électrons de la molécule. La contribution des électrons π est nulle par construction.
Tous les termes du type

$$\frac{\langle iu \mid uj^* \rangle}{E_{(i \to j^*)} - E_0} \cdot i(\vec{M}) . j^*(\vec{M})$$

avec $i = \pi$ ou $j^* = \pi^*$ sont nuls car les noyaux M sont situés dans le plan nodal du système π . Ainsi la détermination de la densité de spin au premier ordre de perturbation ne tient pas compte des états excités π-π^* qui interviennent cependant pour le calcul de la correction à l'énergie.

Ce résultat qui est valable pour tous les radicaux σ montre clairement la nécessité de poursuivre le développement de perturbation aux ordres supérieurs.

IV - CONCLUSION

Au terme de cette étude des constantes de couplage dans les radicaux aminoxyles, cétyles et iminoxyles on peut tirer un certain nombre de conclusions sur :

- l'appareil théorique utilisé

i) La méthode de calcul

Les constantes de couplages sont évaluées comme une somme de deux contributions : une contribution directe calculée à partir de la fonction d'onde SCF de l'état fondamental et une contribution indirecte obtenue par un traitement de double perturbation au premier ordre qui inclut les effets de polarisation de spin.

Cette méthode permet de rendre compte de façon satisfaisante de l'ordre de grandeur et de l'évolution des résultats expérimentaux avec la torsion du centre radicalaire dans les radicaux π aminoxyles et cétyles sur l'exemple des molécules simples H_2NO et H_2CO^-. L'étude du radical H_2CNO comme modèle des iminoxyles fait apparaitre les limites de la méthode à son stade de développement actuel : la restriction au premier ordre du traitement de perturbation. Cette constatation ne pouvait être faite sur les radicaux π . En effet, il a été montré qu'un traitement par perturbation limité aux configurations monoexcitées effectué à la suite d'un calcul SCF non-empirique apporte dans ce cas environ 90 % d'un traitement multiconfigurationnel étendu à tous les états mono et diexcités (9) (10).

ii) Les bases atomiques

Les résultats sont nettement améliorés par l'introduction d'orbitales de polarisation dans la base atomique. Elles permettent une meilleure représentation de l'orbitale moléculaire contenant l'électron non-apparié car elles couvrent les régions de l'espace éloignées des noyaux qui ne peuvent être décrites par les fonctions atomiques des couches de valence. Elles sont particulièrement efficaces dans le cas présent où l'orbitale une fois occupée est délocalisée originellement sur plusieurs atomes. Le caractère défectueux des valeurs obtenues dans le calcul de l'iminoxyle est du , entre autres ,à l'absence d'orbitales de polarisation.

Ces dernières ne semblent pas indispensables par contre pour les radicaux hydrocarbonés ou l'électron non-apparié est très localisé sur l'atome radicalaire (11,12).

l'évolution des densités de spin avec la géométrie du centre radicalaire

i) La délocalisation

La contribution directe à la densité de spin est toujours positive -ou nulle- et dépend des propriétés de symétrie de la molécule.

Elle est nulle sur les atomes situés dans le plan nodal de l'orbitale π contenant l'électron non-apparié quand le radical est plan ou linéaire. Elle augmente sur ces atomes avec la torsion du centre radicalaire. Dans le cas de H_2CNO elle passe par un maximum et diminue ensuite pour les fortes torsions.

Elle est maximale sur les atomes qui ne sont pas dans le plan nodal du système radicalaire lorsque le radical est linéaire. D'une façon générale elle diminue sur ces atomes quand la torsion du radical augmente.

Cette contribution de délocalisation présente la même évolution avec la torsion que l'indice de population partielle des orbitales atomiques s dans l'orbitale φ_u simplement occupée. Ceci justifie l'assimilation que l'on fait de l'indice de population $n_u(s)$ à la densité de spin en méthode semi-empirique (13).

ii) La polarisation de spin

La contribution indirecte à la densité de spin est du même ordre de grandeur que la contribution directe. Elle est positive sur les atomes du centre radicalaire, négative sur les atomes en α et positive sur les atomes en β quand le radical est plan ou linéaire.

Pour le centre radicalaire, la contribution indirecte

- diminue sur l'atome central qui est le siège de la torsion lorsque celle-ci croît.

- tend à augmenter simultanément sur l'oxygène.

Cette contribution de polarisation de spin présente la même évolution avec la torsion que l'indice de population partielle des orbitales atomiques p des atomes du centre radicalaire dans l'orbitale φ_u occupée une fois. Ceci est une justification pour l'emploi que l'on a fait du vecteur de valence libre pour évaluer la contribution indirecte à la densité de spin en méthode semi-empirique (13).

Dans les autres cas, la contribution indirecte

- diminue en valeur absolue sur les atomes directement liés à l'atome central quand la torsion augmente, elle devient même positive sur le carbone pour une torsion de H_2CNO supérieure à 40°.

- diminue également sur les hydrogènes en β de l'atome central si l'on considère les angles α supérieurs à 20°; elle devient négative sur les deux hydrogènes pour les valeur de α supérieures à 50°.

Cette contribution de polarisation de spin présente une variation avec la torsion du centre radicalaire qui est sensiblement proportionnelle à celle de la délocalisation, mais translatée. On a déjà fait la même constatation dans les radicaux hydrocarbonés où les variations de géométrie étudiées (rotations de substituants) ne modifient pas l'hybridation du centre radicalaire (11) (12).

- l'interprétation structurale des résultats

La méthode de calcul utilisée ne permet pas d'interprétation structurale simple de la délocalisation. Par contre, l'analyse est possible pour la polarisation de spin lorsque le traitement de perturbation est effectué à partir des états excités construits sur les orbitales moléculaires localisées. Bien que le découpage proposé dans ce travail n'élimine pas complètement les effets de base il permet de dégager, au moins sur le plan qualitatif, le rôle respectif des différentes liaisons, couches internes ou doublets libres.

Le phénomène le plus marquant est que la polarisation de spin provient uniquement de la couche interne et des liaisons et doublets libres qui impliquent l'atome considéré. Les intéractions à distance sont négligeables. Son évolution avec la torsion du centre radicalaire ne dépend pas en général de la nature chimique de l'atome en question mais de sa position dans la molécule ainsi qu'on l'a déjà remarqué pour les radicaux hydrocarbonés (11) (12).

La couche 1s apporte une contribution négative confirmant ainsi de façon non-empirique les travaux antérieurs de KARPLUS et FRAENKEL sur les constantes de couplage dues au carbone -13 (14). Cette contribution provient d'excitations vers des orbitales pseudo-Rydbergs. Les bases minimales qui par nature sont incapables de fournir ce type d'orbitales virtuelles ne peuvent donc pas rendre compte des couplages avec les atomes lourds. Quant aux méthodes semi-empiriques où l'on détermine la densité de spin au stade SCF, elles sont fondamentalement inadaptée à ce problème. Elles ne traitent en effet que les électrons de valence.

Une liaison quelconque fournit en général des contributions de signe opposé à la polarisation de spin sur les deux atomes qui la constituent (la liaison $(\sigma+\pi)$NO fait exception).

Il n'est pas possible de donner une interprétation quantitative simple du couplage avec les atomes de la première ligne. Les contributions des différentes liaisons sont en effet du même ordre de grandeur. Cette difficulté, déjà rencontrée dans les interprétations semi-empiriques (14) apparaît à chaque fois que la quantité calculée est une différence de

grands nombres. Le résultat final est alors peu précis et va dépendre de la base de fonctions atomiques.

Le couplage avec les hydrogènes est beaucoup plus simple à interpréter. Dans tous les cas, la contribution déterminante de la polarisation de spin est apportée par la liaison qui le relie au reste de la molécule. L'évolution du couplage avec la géométrie est régie par les variations de l'intégrale biélectronique $\langle AH_i\ \varphi_u \mid \varphi_u\ AH_i^* \rangle$. Celle-ci traduit l'interaction de l'état fondamental avec l'état excité sans transfert de charge ($AH_i \rightarrow AH_i^*$) de la liaison considérée. Ce résultat, mis en évidence par P. MILLIE, B. LEVY et G. BERTHIER (15) se retrouve quelle que soit la position de l'hydrogène dans la molécule (12) et le type de radical étudié. On retrouve ainsi sous une forme beaucoup plus générale, le schéma d'interprétation de la polarisation de spin proposé initialement par Mc CONNELL (16).

- L'utilisation des résultats théoriques à des fins expérimentales

On peut résumer ainsi les résultats directement transposables sur le plan expérimental.

Les écarts hyperfins dans les composés isoélectroniques aminoxyles et cétyles évoluent de la même façon sur les atomes qui sont dans la même position. Pour une valeur déterminée de l'angle des liaisons partant de l'azote ou du carbone

- les constantes de couplage a_N et a_C sont positives ; elles augmentent avec la torsion du centre radicalaire.

- les constantes de couplage a_O sont négatives ; elles sont très probablement peu sensibles aux variations de géométrie.

Il serait extrêmement souhaitable de pouvoir confirmer -ou infirmer- ces résultats obtenus à la suite de calculs non-empiriques sur les molécules simples (H_2NO, H_2CO^-) par l'étude expérimentale d'un bien plus grand nombre de radicaux de géométrie connue.

TABLEAU IV-1 : H_2NO - Densité de spin (u.a.) Contributions directe, indirecte et totale (*) (base réduite)

	α^o	0	10	20	30	45	60
Azote	ρ_d	0.0	0.0030990	0.0115097	0.0227198	0.0393004	0.0498925
	ρ_{sp}	0.0502420	0.0500891	0.0493258	0.0481295	0.0465396	0.0449164
		0.0514688	0.0498195	0.0453020	0.0388524	0.0295752	0.0239385
	ρ	0.0502420	0.0531881	0.0608355	0.0708493	0.0858400	0.0948089
		0.0514688	0.0529185	0.0568117	0.0615722	0.0688756	0.0738310
Oxygène	ρ_d	0.0	0.0002232	0.0008219	0.0014954	0.0024313	0.0029324
	ρ_{sp}	0.2954245	0.2951526	0.2943342	0.2929966	0.2897873	0.2862545
		0.3200613	0.3201245	0.3203425	0.3207698	0.3211328	0.3213566
	ρ	0.2954245	0.2953758	0.2951561	0.2944920	0.2922186	0.2891869
		0.3200613	0.3203477	0.3211644	0.3222652	0.3235641	0.3242890
Hydrogène	ρ_d	0.0	0.0001442	0.0005540	0.0011573	0.0022637	0.0033950
	ρ_{sp}	-0.0048095	-0.0046226	-0.0040923	-0.0033098	-0.0019365	-0.0006652
		-0.0059922	-0.0057668	-0.0051275	-0.0041884	-0.0025761	-0.0011504
	ρ	-0.0048095	-0.0044784	-0.0035383	-0.0021525	-0.0003272	-0.0027298
		-0.0059922	-0.0056226	-0.0045735	-0.0030311	-0.0003124	0.0022446

(*) Lorsque deux valeurs sont données pour une conformation, la valeur supérieure correspond au calcul de perturbation en base d'orbitales canoniques, l'inférieure au calcul en base d'orbitales quasi-localisées.

TABLEAU IV-2 : H_2NO - Ecarts hyperfins (Oe.) - Contributions directe, indirecte et totale (*) (base réduite)

	α^o	0	10	20	20	45	60
Azote	a_d	0.0	0.36	1.33	2.62	4.53	5.75
	a_{sp}	5.79	5.77	5.69	5.55	5.37	5.18
		5.93	5.74	5.22	4.48	3.41	2.76
	a	5.79	6.13	7.02	8.17	9.90	10.93
		5.93	6.10	6.55	7.10	7.94	8.51
Oxygène	a_d	0.0	-0.05	-0.19	-0.34	-0.56	-0.67
	a_{sp}	-67.83	-67.77	-67.58	-67.27	-66.54	-65.72
		-73.49	-73.50	-73.55	-73.65	-73.73	-73.78
	a	-67.83	-67.82	-67.77	-67.61	-67.10	-66.39
		-73.49	-73.55	-73.74	-73.99	-74.29	-74.45
Hydrogène	a_d	0.0	0.23	0.88	1.85	3.61	5.42
	a_{sp}	-7.68	-7.38	-6.53	-5.29	-3.09	-1.06
		-9.56	-9.20	-8.18	-6.69	-4.11	-1.84
	a	-7.68	-7.15	-5.65	-3.44	0.52	4.36
		-9.56	-8.97	-7.30	-4.84	-0.50	3.58

(*) *Lorsque deux valeurs sont données pour une conformation, la valeur supérieure correspond au calcul de perturbation en base d'orbitales canoniques, l'inférieure au calcul en base d'orbitales quasi-localisées.*

TABLEAU IV-3 : H_2NO - Densité de spin (u.a.) - Contributions directe, indirecte et totale (*) (base polarisée)

	α^o	0	10	20	30	45	60
Azote	ρ_d	0.0	0.0042297	0.0155146	0.0303840	0.0512729	0.0642572
	ρ_{sp}	0.0427766	0.0426124	0.0418267	0.0408171	0.0388576	0.0352996
		0.0441634	0.0431390	0.0401119	0.0354532	0.0268750	0.0192604
	ρ	0.0427766	0.0468421	0.0573413	0.0712011	0.0901305	0.0995568
		0.0441634	0.0473687	0.0556265	0.0658372	0.0781479	0.0835176
Oxygène	ρ_d	0.0	0.0001382	0.0004668	0.0008007	0.0010054	0.0008568
	ρ_{sp}	0.1434529	0.1434663	0.1436012	0.1434767	0.1413645	0.1384721
		0.1797889	0.1802965	0.1817853	0.1836586	0.1861714	0.1909509
	ρ	0.1434529	0.1436045	0.1440680	0.1442774	0.1423699	0.1393289
		0.1797889	0.1804347	0.1822521	0.1844593	0.1871768	0.1918077
Hydrogène	ρ_d	0.0	0.0002375	0.0009008	0.0018650	0.0035587	0.0052504
	ρ_{sp}	0.0056792	-0.0054252	-0.0047182	-0.0036924	-0.0019133	-0.0003042
		0.0071116	-0.0068046	-0.0059656	-0.0047486	-0.0026977	-0.0009922
	ρ	0.0056792	-0.0051877	-0.0038174	-0.0018274	0.0016454	0.0049462
		0.0071116	-0.0065671	-0.0050648	-0.0028836	0.0008610	0.0042582

(*) Lorsque deux valeurs sont données pour une conformation, la valeur supérieure correspond au calcul de perturbation en base d'orbitales canoniques, l'inférieure au calcul en base d'orbitales quasi-localisées.

TABLEAU IV 4 : H_2NO - Ecarts hyperfins (Oe) - Contributions directe, indirecte et totale (*) (base polarisée)

	α	0	10	20	30	45	60
Azote	a_d	0.0	0.49	1.79	3.50	5.91	7.41
	a_{sp}	4.93	4.91	4.82	4.71	4.48	4.07
		5.09	4.97	4.62	4.09	3.10	2.22
	a	4.93	5.40	6.61	8.21	10.39	11.48
		5.09	5.46	6.41	7.59	9.01	9.63
Oxygène	a_d	0.0	-0.03	-0.11	-0.18	-0.23	-0.20
	a_{sp}	-32.94	-32.94	-32.97	-32.94	-32.46	-31.79
		-41.28	-41.40	-41.74	-42.17	-42.74	-43.84
	a	-32.94	-32.97	-33.08	-33.12	-32.69	-31.99
		-41.28	-41.43	-41.85	-42.35	-42.97	-44.04
Hydrogène	a_d	0.0	0.38	1.44	2.98	5.68	8.38
	a_{sp}	-9.06	-8.66	-7.53	-5.89	-3.05	-0.49
		-11.35	-10.86	-9.52	-7.58	-4.31	-1.58
	a	-9.06	-8.28	-6.09	-2.91	2.63	7.89
		-11.35	-10.48	-8.08	-4.60	1.37	6.80

(*) Lorsque deux valeurs sont données pour une conformation, la valeur supérieure correspond au calcul de perturbation en base d'orbitales canoniques, l'inférieure au calcul en base d'orbitales quasi-localisées.

TABLEAU IV-5 : H_2CO^- - Densité de spin (u.a.)-Contributions directe, indirecte et totale (*) (base réduite)

	α^o	0	10	20	30	45	60
Azote	ρ_d	0.0	0.0106317	0.0387710	0.0756204	0.1261055	0.1519525
	ρ_{sp}	0.1230178	0.1208207	0.1146993	0.1059559	0.0904050	0.0748710
		0.1401762	0.1370026	0.1280532	0.1148167	0.0911633	0.0703096
	ρ	0.1230178	0.1314524	0.1534703	0.1815763	0.2165105	0.2268235
		0.1401762	0.1476343	0.1668242	0.1904371	0.2172688	0.2222621
Oxygène	ρ_d	0.0	0.0008738	0.0027915	0.0044225	0.0046866	0.0028955
	ρ_{sp}	0.1696285	0.1686108	0.1660890	0.1632952	0.1618683	0.1685711
		0.1559051	0.1552537	0.1539233	0.1533252	0.1584893	0.1689454
	ρ	0.1696285	0.1694846	0.1688805	0.1677177	0.1665549	0.1714666
		0.1559051	0.1561275	0.1567148	0.1577477	0.1631759	0.1718409
Hydrogène	ρ_d	0.0	0.0005190	0.0019305	0.0038852	0.0069733	0.0094696
	ρ_{sp}	-0.0124642	-0.0120489	-0.0108923	-0.0092069	-0.0061265	-0.0028678
		-0.0155529	-0.0150814	-0.0137556	-0.0117956	-0.0081389	-0.0041993
	ρ	-0.0124642	-0.0115299	-0.0089618	-0.0053217	0.0008468	0.0066018
		-0.0155529	-0.0145624	-0.0118251	-0.0079104	-0.0011656	0.0052703

(*) Lorsque deux valeurs sont données pour une conformation, la valeur supérieure correspond au calcul de perturbation en base d'orbitales canoniques, l'inférieure au calcul en base d'orbitales quasi-localisées.

TABLEAU IV-6 : H_2CO^- - Ecarts hyperfins (Oe.) - Contributions directe, indirecte et totale (*) (base réduite)

	α^o	0	10	20	30	45	60
Carbone	a_d	0.0	4.26	15.55	30.32	50.57	60.93
	a_{sp}	49.33	48.45	45.99	42.49	36.25	30.02
		56.21	54.94	51.35	46.04	36.56	28.19
	a	43.33	52.71	61.54	72.81	86.82	90.95
		56.21	59.20	66.90	76.36	87.13	89.12
Oxygène	a_d	0.0	-0.20	-0.64	-1.02	-1.07	-0.67
	a_{sp}	-38.95	-38.71	-38.13	-37.49	-37.17	-38.70
		-35.80	-35.65	-35.34	-35.20	-36.39	-38.79
	a	-38.95	-38.91	-38.77	-38.51	-38.24	-39.37
		-35.80	-35.85	-35.98	-36.22	-37.46	-39.46
Hydrogène	a_d	0.0	0.83	3.08	6.20	11.13	15.11
	a_{sp}	-19.89	-19.23	-17.38	-14.69	-9.78	-4.58
		-24.82	-24.07	-21.95	-18.83	-12.99	-6.70
	a	-19.89	-18.40	-14.30	-8.49	1.35	10.53
		-24.82	-23.24	-18.87	-12.63	-1.56	8.41

(*) Lorsque deux valeurs sont données pour une conformation, la valeur supérieure correspond au calcul de perturbation en base d'orbitales canoniques, l'inférieure au calcul en base d'orbitales quasi-localisées.

TABLEAU IV-7 : H_2CO^- - Densité de spin (u.a.) - Contributions directe, indirecte et totale (*) (base polarisée)

	α^o	0	10	20	30	45	60
Carbone	ρ_d	0.0	0.0120284	0.0435447	0.0841744	0.1403576	0.1713992
	ρ_{sp}	0.0622705	0.0605572	0.0559437	0.0497340	0.0402713	0.0329349
		0.0735985	0.0703435	0.0611026	0.0546231	0.0418930	0.0352328
	ρ	0.0622705	0.0725856	0.0994884	0.1339084	0.1806289	0.2043341
		0.0735985	0.0823719	0.1046473	0.1387975	0.1822506	0.2066320
Oxygène	ρ_d	0.0	0.0009293	0.0029000	0.0044099	0.0042714	0.0021185
	ρ_{sp}	0.0876394	0.0866255	0.0841298	0.0807943	0.0768019	0.0774275
		0.0801944	0.0771659	0.0720012	0.0713861	0.0731858	0.0828621
	ρ	0.0876394	0.0875548	0.0870298	0.0852042	0.0810733	0.0795460
		0.0801944	0.0780952	0.0749012	0.0757960	0.0774572	0.0849806
Hydrogène	ρ_d	0.0	0.0006215	0.0022895	0.0045540	0.0081250	0.0111394
	ρ_{sp}	-0.0120945	-0.0115849	-0.0102104	-0.0082986	-0.0050607	-0.0018287
		-0.0149026	-0.0142219	-0.0124195	-0.0102778	-0.0064337	-0.0022220
	ρ	-0.0120945	-0.0109634	-0.0079209	-0.0037446	0.0030643	0.0093107
		-0.0149026	-0.0136004	-0.0101300	-0.0057238	0.0016913	0.0089174

(*) Lorsque deux valeurs sont données pour une même conformation, la valeur supérieure correspond au calcul de perturbation en base d'orbitales canoniques, l'inférieure au calcul en base d'orbitales quasi-localisées.

TABLEAU IV-8 : H_2CO^- - Ecarts hyperfins (Oe.) - Contributions directe, indirecte et totale (*) (base polarisée)

	α^o	0	10	20	30	45	60
Carbone	a_d	0.0	4.82	17.46	33.76	56.28	68.73
	a_{sp}	24.97	24.28	22.43	19.94	16.15	13.21
		29.51	28.21	24.50	21.90	16.80	14.13
	a	24.97	29.11	39.89	53.70	72.43	81.94
		29.51	33.03	41.96	55.66	73.08	82.86
Oxygène	a_d	0.0	-0.21	-0.67	-1.01	-0.98	-0.49
	a_{sp}	-20.12	-19.89	-19.32	-18.55	-17.63	-17.78
		-18.41	-17.72	-16.53	-16.39	-16.80	-19.03
	a	-20.12	-20.10	-19.99	-19.56	-18.61	-18.27
		-18.41	-17.93	-17.20	-17.40	-17.78	-19.52
Hydrogène	a_d	0.0	0.99	3.65	7.27	12.97	17.78
	a_{sp}	-19.30	-18.49	-16.30	-13.24	-8.08	-2.92
		-23.78	-22.70	-19.82	-16.40	-10.27	-3.55
	a	-19.30	-17.50	-12.65	-5.97	4.89	14.86
		-23.78	-21.71	-16.17	-9.13	2.70	14.23

(*) Lorsque deux valeurs sont données pour une conformation, la valeur supérieure correspond au calcul de perturbation en base d'orbitales canoniques, l'inférieure au calcul en base d'orbitales quasi-localisées.

TABLEAU IV-9 : H_2NO - Densité de spin (u.a.) - Contribution totale (*) (base réduite)

	$\widehat{HNH}$ °	90	115	123	136
Azote	$\rho = \rho_{sp}$	0.0508915	0.0489725	0.0502420	0.0540743
		0.0536653	0.0519486	0.0514688	0.0506152
Oxygène	$\rho = \rho_{sp}$	0.2943399	0.2958095	0.2954245	0.2930744
		0.3170430	0.3201030	0.3200613	0.3194958
Hydrogène	$\rho = \rho_{sp}$	-0.0052164	-0.0048902	-0.0048095	-0.0047180
		-0.0067613	-0.0061287	-0.0059922	-0.0058231

(*) Lorsque deux valeurs sont données pour une conformation, la valeur supérieure correspond au calcul en base d'orbitales canoniques, la valeur inférieure au calcul en base d'orbitales quasi-localisées.

TABLEAU IV-10 : H_2NO - Ecarts hyperfins (Oe.) - Contribution totale (*) (base réduite)

	$\widehat{HNH}$ °	90	115	123	136
Azote	$a = a_{sp}$	5.87	5.65	5.79	6.23
		6.19	5.99	5.93	5.84
Oxygène	$a = a_{sp}$	-67.58	-67.92	-67.83	-67.29
		-72.79	-73.50	-73.49	-73.36
Hydrogène	$a = a_{sp}$	-8.33	-7.80	-7.68	-7.53
		-10.79	-9.78	-9.56	-9.29

(*) Lorsque deux valeurs sont données pour une conformation, la valeur supérieure correspond au calcul en base d'orbitales canoniques, la valeur inférieure au calcul en base d'orbitales quasi-localisées.

TABLEAU IV-11 : H_2NO - Densité de spin (u.a.) - Contribution totale (*) (base polarisée)

	$\widehat{HNH}$ °	90	115	123	136
Azote	$\rho = \rho_{sp}$	0.0441372	0.0422851	0.0427766	0.0464539
		0.0424466	0.0441292	0.0441634	0.0453067
Oxygène	$\rho = \rho_{sp}$	0.1427609	0.1429275	0.1434529	0.1425385
		0.1635567	0.1806351	0.1797889	0.1781531
Hydrogène	$\rho = \rho_{sp}$	-0.0063858	-0.0058120	-0.0056792	-0.0055621
		-0.0077709	-0.0073484	-0.0071116	-0.0067027

(*) Lorsque deux valeurs sont données pour une conformation, la valeur supérieure correspond au calcul de perturbation en base d'orbitales canoniques, l'inférieure au calcul en base d'orbitales quasi-localisées.

TABLEAU IV-12 : H_2NO - Ecarts hyperfins (Oe.) - Contribution totale (*) (base polarisée)

	$\widehat{HNH}$ °	90	115	123	136
Azote	$a = a_{sp}$	5.09	4.88	4.93	5.36
		4.89	5.09	5.09	5.22
Oxygène	$a = a_{sp}$	-32.78	-32.82	-32.94	-32.73
		-37.55	-41.47	-41.28	-40.90
Hydrogène	$a = a_{sp}$	-10.19	-9.28	-9.06	-8.88
		-12.40	-11.73	-11.35	-10.70

(*) Lorsque deux valeurs sont données pour une conformation, la valeur supérieure correspond au calcul de perturbation en base d'orbitales canoniques, l'inférieure au calcul en base d'orbitales quasi-localisées.

TABLEAU IV-13 : H_2NO - Contributions de liaisons à la polarisation de spin sur l'azote (u.a.)

α^o	0	10	20	30	45	60
1sN	-0.00954	-0.00936	-0.00881	-0.00805	-0.00679	-0.00570
	-0.02585	-0.02516	-0.02325	-0.02050	-0.01605	-0.01264
σNO	-0.02230	-0.02316	-0.02549	-0.02863	-0.03111	-0.03025
	-0.01789	-0.01849	-0.02005	-0.02196	-0.02347	-0.02204
π	0.0	0.00120	0.00444	0.00870	0.01656	0.02393
	0.0	0.00069	0.00258	0.00522	0.00918	0.01204
Total NO	-0.02230	-0.02196	-0.02105	-0.01993	-0.01455	-0.00632
	-0.01789	-0.01780	-0.01747	-0.01674	-0.01429	-0.01000
NH	0.03807	0.03699	0.03410	0.02996	0.02305	0.01684
	0.03965	0.03853	0.03540	0.03075	0.02274	0.01614
sp_2O	0.00227	0.00225	0.00219	0.00212	0.00195	0.00173
	0.00328	0.00327	0.00326	0.00328	0.00344	0.00383
Total	0.04884	0.04716	0.04272	0.03618	0.02866	0.02512
	0.04212	0.04064	0.03660	0.03082	0.02202	0.01730
Total exact	0.05147	0.04982	0.04530	0.03885	0.02958	0.02394
	0.04416	0.04314	0.04011	0.03545	0.02687	0.01926

Entrées doubles : base réduite / base polarisée

TABLEAU IV-14 : H_2CO^- - Contributions de liaisons à la polarisation de spin sur le carbone (u.a.)

α^o	0	10	20	30	45	60
1sC	-0.01689	-0.01682	-0.01582	-0.01439	-0.01191	-0.00943
	-0.03591	-0.03479	-0.03228	-0.02791	-0.02337	-0.01903
σCO	0.02689	0.02620	0.02398	0.02143	0.01583	0.00993
	0.02395	0.02158	0.01061	0.00872	0.00339	-0.00441
π	0.0	0.00062	0.00224	0.00384	0.00614	0.00906
	0.0	0.00125	0.00693	0.00787	0.01110	0.01540
Total CO	0.02689	0.02682	0.02622	0.02527	0.02197	0.01899
	0.02395	0.02283	0.01754	0.01659	0.01449	0.01099
CH	0.06170	0.05963	0.05428	0.04700	0.03547	0.02559
	0.05565	0.05399	0.04984	0.04455	0.03478	0.02600
sp_2O	0.00217	0.00219	0.00217	0.00216	0.00224	0.00225
	0.00158	0.00149	0.00117	0.00107	0.00074	0.00010
Total	0.13774	0.13364	0.12330	0.10920	0.008548	0.06524
	0.10250	0.0990	0.08728	0.07992	0.06216	0.04416
Total exact	0.14018	0.13700	0.12805	0.11482	0.09116	0.07031
	0.07360	0.07034	0.06110	0.05462	0.04189	0.03523

Entrées doubles : base réduite / base polarisée

TABLEAU IV-15 : H_2NO - Contributions de liaisons à la polarisation de spin sur l'oxygène (u.a.)

α^{O}	0	10	20	30	45	60
1s0	-0.0468	-0.0468	-0.0471	-0.0473	-0.0478	-0.0480
	-0.1153	-0.1154	-0.1161	-0.1174	-0.1194	-0.1210
σNO	0.1089	0.1093	0.1098	0.1105	0.1106	0.1120
	0.1483	0.1505	0.1560	0.1623	0.1702	0.1761
π	0.0	0.0004	0.0012	0.0026	0.0050	0.0068
	0.0	-0.0001	-0.0003	-0.0007	-0.0014	-0.0025
Total NO	0.1089	0.1097	0.1110	0.1131	0.1156	0.1188
	0.1483	0.1504	0.1557	0.1616	0.1688	0.1736
NH	-0.0017	-0.0018	-0.0018	-0.0019	-0.0020	-0.0019
	0.0010	0.0010	0.0009	0.0009	0.0008	0.0008
sp_2O	0.1317	0.1313	0.1307	0.1297	0.1272	0.1272
	0.0638	0.0627	0.0609	0.0584	0.0555	0.0548
Total	0.3221	0.3221	0.3218	0.3214	0.3182	0.3214
	0.1626	0.1624	0.1632	0.1628	0.1620	0.1638
Total exact	0.3201	0.3201	0.3203	0.3208	0.3211	0.3214
	0.1798	0.1803	0.1818	0.1837	0.1862	0.1910

Entrées doubles : base réduite
base polarisée

TABLEAU IV-16 : H_2CO^- - Contributions de liaisons à la polarisation de spin sur l'oxygène (u.a.)

α^O	0	10	20	30	45	60
1sO	-0.02408	-0.02403	-0.02393	-0.02396	-0.02543	-0.02776
	-0.05289	-0.05243	-0.05146	-0.05228	-0.05467	-0.06030
σCO	0.05540	0.05573	0.05684	0.05850	0.06329	0.06787
	0.01699	0.01487	0.00857	0.01638	0.01795	0.01438
π	0.0	-0.00018	0.0001	0.00156	0.00886	0.00741
	0.0	0.00158	0.00663	0.00558	0.00794	0.01928
Total CO	0.05540	0.05555	0.05685	0.06006	0.07215	0.07528
	0.01699	0.01645	0.01520	0.02196	0.02589	0.03366
CH	-0.00400	-0.00400	-0.00401	-0.00398	-0.00337	-0.00283
	0.00411	0.00449	0.00575	0.00096	0.00130	0.00219
sp_2O	0.06736	0.06673	0.6540	0.06372	0.06170	0.06545
	0.05046	0.04934	0.04714	0.04603	0.04609	0.04800
Total	0.15804	0.15698	0.15570	0.15558	0.16338	0.17276
	0.07325	0.07168	0.06952	0.06366	0.06600	0.07374
Total exact	0.15591	0.15525	0.15392	0.15333	0.15849	0.16895
	0.08019	0.07717	0.07200	0.07139	0.07319	0.08286

Entrées doubles : base réduite
base polarisée

TABLEAU IV-17 : H_2NO - Contributions de liaisons à la polarisation de spin sur l'hydrogène (u.a.)

α^o	0	10	20	30	45	60
1sN						
σNO	-0.000193	-0.000175	-0.000155	-0.000132	-0.000122	-0.000136
	-0.00494	-0.000472	-0.000410	-0.000323	-0.000196	-0.000126
π		0.000011	0.000041	0.000082	0.000151	0.000189
				0.000191	0.000454	0.000603
Total NO	-0.000193	-0.000164	-0.000114	-0.000050	0.000029	0.000053
	-0.000494	-0.000472	-0.000410	-0.000132	0.000258	0.000477
NH_i	-0.005898	-0.005690	-0.005106	-0.004241	-0.002751	-0.001427
	-0.006566	-0.006358	-0.005761	-0.004782	-0.003235	-0.001868
NH_j	0.000119	0.000114	0.000100	0.000081	0.000051	0.000026
	0.000118	0.000118	0.000121	0.000124	0.000125	0.000119
Total	-0.005972	-0.005740	-0.005120	-0.004210	-0.002671	-0.001348
	-0.006942	-0.006712	-0.006050	-0.004790	-0.002852	-0.001272
Total exact	-0.005992	-0.005767	-0.005127	-0.004188	-0.002576	-0.001150
	-0.007112	-0.006805	-0.005966	-0.004749	-0.002698	-0.000992

Entrées doubles : base réduite
base polarisée

TABLEAU IV-18 : H_2CO^- - Contributions de liaisons à la polarisation de spin sur l'hydrogène (u.a.)

α^o	0	10	20	30	45	60
1sC						
σCO	-0.000520 -0.001438	-0.000447 -0.001397	-0.000267 -0.001238	-0.000066 -0.001647	0.000106 -0.001419	0.000069 -0.000352
π		-0.000014	-0.000057 -0.000042	-0.000124 -0.000052	-0.000161 -0.000096	-0.000108 -0.000168
Total CO	-0.000520 -0.001438	-0.000461 -0.001397	-0.000324 -0.001280	-0.000190 -0.001699	-0.000055 -0.001515	-0.000039 -0.000520
CH_i	-0.015554 -0.014098	-0.015097 -0.013441	-0.013816 -0.011787	-0.011899 -0.009467	-0.008264 -0.006601	-0.004291 -0.003199
CH_j	0.000466 0.000260	0.000445 0.000221	0.000387 0.000123	0.000323 0.000178	0.000215 0.000131	0.000136 0.000084
Total	-0.015608 -0.015276	-0.015113 -0.014617	-0.013753 -0.012944	-0.011766 -0.011344	-0.008104 -0.007985	-0.004194 -0.003635
Total exact	-0.015553 -0.014903	-0.015081 -0.014222	-0.013756 -0.012419	-0.011796 -0.010278	-0.008139 -0.006434	-0.004199 -0.002222

Entrées doubles : base réduite / base polarisée

TABLEAU IV-19 : H_2NO - Contribution prépondérante (u.a.) à la polarisation de spin sur l'hydrogène (base réduite)

α^o	0	10	20	30	45	60
Contribution de liaison	-0.005898	-0.005690	-0.005106	-0.004241	-0.002751	-0.001427
Contribution $(NH_i \rightarrow NH_i^*)$	-0.005756	-0.005580	-0.005072	-0.004303	-0.002929	-0.001643
$\langle NH_i\ \varphi_u \mid \varphi_u\ NH_i^* \rangle$	-0.008168	-0.007913	-0.007180	-0.006081	-0.004132	-0.002315
$E_{(NH_i \rightarrow NH_i^*)} - E_0$	0.955062	0.956148	0.959263	0.964140	0.974551	0.987087
$NH_i(\vec{H}_i)$	0.414938	0.415078	0.415462	0.416005	0.416845	0.417418
$NH_i^*(\vec{H}_i)$	0.811040	0.812251	0.815435	0.819930	0.828704	0.839184
$\dfrac{NH_i(\vec{H}_i).NH_i^*(\vec{H}_i)}{E_{(NH_i \rightarrow NH_i^*)} - E_0}$	0.3523	0.3526	0.3531	0.3537	0.3544	0.3548

TABLEAU IV-20 : H_2NO - Contribution prépondérante (u.a.) à la polarisation de spin sur l'hydrogène (base polarisée)

α^o	0	10	20	30	45	60
Contribution de liaison	-0.006566	-0.006358	-0.005761	-0.004782	-0.003235	-0.001868
Contribution $(NH_i \rightarrow NH_i^*)$	-0.005426	-0.005240	-0.004722	-0.003980	-0.002766	-0.001752
$\langle NH_i\ \varphi_u \mid \varphi_u\ NH_i^* \rangle$	-0.010697	-0.010354	-0.009388	-0.007979	-0.005602	-0.003585
$E_{(NH_i \rightarrow NH_i^*)} - E_0$	0.894538	0.894199	0.893479	0.893273	0.894922	0.895473
$NH_i(\vec{H_i})$	0.423413	0.423467	0.423605	0.423753	0.423787	0.423270
$NH_i^*(\vec{H_i})$	0.535842	0.534410	0.530497	0.525817	0.521381	0.516943
$\dfrac{NH_i(\vec{H_i}).NH_i^*(\vec{H_i})}{E_{(NH_i \rightarrow NH_i^*)} - E_0}$	0.2536	0.2530	0.2515	0.2494	0.2468	0.2443

TABLEAU IV-21 : H_2CO^- - Contribution prépondérante (u.a.) à la polarisation de spin sur l'hydrogène (base réduite)

α^o	0	10	20	30	45	60
Contribution de liaison	-0.015554	-0.015097	-0.013816	-0.011899	-0.008264	-0.004291
Contribution $(CH_i \rightarrow CH_i^*)$	-0.013220	-0.012915	-0.012015	-0.010574	-0.007552	-0.004030
$\langle CH_i\ \varphi_u \mid \varphi_u\ CH_i^* \rangle$	-0.020381	-0.019824	-0.018232	-0.015818	-0.011132	-0.005963
$E_{(CH_i\ CH_i^*)} - E_0$	0.808194	0.809160	0.802240	0.817712	0.827877	0.830238
$CH_i(\vec{H_i})$	0.429504	0.429613	0.429849	0.430013	0.429751	0.428745
$CH_i^*(\vec{H_i})$	0.610239	0.613520	0.622607	0.635533	0.653510	0.654397
$\dfrac{CH_i(\vec{H_i}).CH_i^*(\vec{H_i})}{E_{(CH_i \rightarrow CH_i^*)} - E_0}$	0.3243	0.3257	0.3294	0.3342	0.3392	0.3379

TABLEAU IV-22 : H_2CO^- - Contribution prépondérante (u.a.) à la polarisation de spin sur l'hydrogène (base polarisée)

α °	0	10	20	30	45	60
Contribution de liaison	-0.014098	-0.013441	-0.011787	-0.009467	-0.006601	-0.003199
Contribution $(CH_i \rightarrow CH_i^*)$	-0.010030	-0.009492	-0.008052	-0.007448	-0.004833	-0.002683
$\langle CH_i\ \varphi_u \mid \varphi_u\ CH_i^* \rangle$	-0.021143	-0.020290	-0.018073	-0.015466	-0.010430	-0.005884
$E_{(CH_i \rightarrow CH_i^*)} - E_0$	0.773745	0.775000	0.778740	0.778424	0.790743	0.806044
$CH_i(\vec{H_i})$	0.434255	0.434352	0.434527	0.434528	0.433724	0.431680
$CH_i^*(\vec{H_i})$	0.422633	0.417383	0.399181	0.431350	0.422380	0.426720
$\dfrac{CH_i(\vec{H_i}).CH_i^*(\vec{H_i})}{E_{(CH_i \rightarrow CH_i^*)} - E_0}$	0.2372	0.2339	0.2227	0.2407	0.2316	0.2279

TABLEAU IV-23 : H_2CNO - Densité de spin (u.a.) - Contributions directe, indirecte et totale (*)

	α	0	20	35	50	65
azote	ρ_d	0.0	0.0675884	0.1014215	0.0939250	0.0675519
	ρ_{sp}	0.1443896	0.0855603	0.0355469	0.0158668	0.0114097
		0.1348528	0.0735008	0.0089088	-0.0108191	-0.0084178
	ρ	0.1443896	0.1532640	0.1369684	0.1097918	0.0789616
		0.1348528	0.1410892	0.1103303	0.0831059	0.0591341
oxygène	ρ_d	0.0	0.0076146	0.0118443	0.0111994	0.0090095
	ρ_{sp}	0.2245509	0.2366578	0.2572365	0.2694920	0.2785081
		0.2022015	0.2274132	0.2561775	0.2738513	0.2879772
	ρ	0.2245509	0.2442724	0.2690808	0.2806914	0.2875176
		0.2022015	0.2350278	0.2680218	0.2850507	0.2969867
carbone	ρ_d	0.0	0.0190237	0.0364698	0.0488275	0.0629979
	ρ_{sp}	-0.0376762	-0.0193009	0.0021566	0.0157242	0.0231164
		-0.0523607	-0.0300553	-0.0030345	0.0136730	0.0233310
	ρ	-0.0376762	-0.0002371	0.0386264	0.0645517	0.0861143
		-0.0523607	-0.0110316	0.0334353	0.0625005	0.0863289
hydrogène-syn	ρ_d	0.0108336	0.0088236	0.0048739	0.0018320	0.0001270
	ρ_{sp}	0.0065510	0.0055022	0.0027895	0.0004238	-0.0009486
		0.0082664	0.0067981	0.0035012	0.0007517	-0.0007672
	ρ	0.0173846	0.0143258	0.0076634	0.0022558	-0.0008216
		0.0191000	0.0156217	0.0083751	0.0025837	-0.0006402
hydrogène-anti	ρ_d	0.0108336	0.0061953	0.0023934	0.0004215	0.0000667
	ρ_{sp}	0.0065510	0.0032051	0.0004839	-0.0009736	-0.0010909
		0.0082664	0.0042815	0.0010516	-0.0005972	-0.0006131
	ρ	0.0173846	0.0094004	0.0028773	-0.0005521	-0.0010242
		0.0191000	0.0104768	0.0034450	-0.0001757	-0.0005464

(*) Lorsque deux valeurs sont données pour une conformation, la valeur supérieure correspond au calcul de perturbation en base d'orbitales canoniques, l'inférieure au calcul en base d'orbitales quasi-localisées.

TABLEAU IV-24 : H_2CNO - Ecarts hyperfins (Oe.) - Contributions directe, indirecte et totale (*)

	α^o	0	20	35	50	65
Azote	a_d	0.0	7.79	11.69	10.83	7.79
	a_{sp}	16.65	9.87	4.10	1.83	1.32
		15.55	8.47	1.03	-1.25	0.97
	a	16.65	17.67	15.79	12.66	9.10
		15.55	16.27	12.72	9.58	6.82
Oxygène	a_d	0.0	-1.75	-2.72	-2.57	-2.07
	a_{sp}	-51.56	-54.34	-59.06	-61.88	-63.95
		-46.43	-52.21	-58.82	-62.88	-66.12
	a	-51.56	-56.09	-61.78	-64.45	-66.02
		-46.43	-53.96	-61.54	-65.45	-68.19
Carbone	a_d	0.0	7.63	14.62	19.58	25.26
	a_{sp}	-15.11	-7.74	0.86	6.31	9.27
		-21.00	-12.05	-1.21	5.48	9.36
	a	-15.11	-0.10	15.49	25.89	34.53
		-21.00	-4.42	13.41	25.06	34.62
Hydrogène-syn	a_d	17.29	14.08	7.78	2.92	0.20
	a_{sp}	10.46	8.78	4.45	0.68	-1.51
		13.19	10.85	5.59	1.20	-1.22
	a	27.75	22.86	12.23	3.60	-1.31
		30.48	24.93	13.37	4.12	-1.02
Hydrogène-anti	a_d	17.29	9.89	3.82	0.67	0.11
	a_{sp}	10.46	5.11	0.77	-1.55	-1.74
		13.19	6.83	1.68	-0.95	-0.98
	a	27.75	15.00	4.59	-0.88	-1.63
		30.48	16.72	5.50	-0.28	-0.87

(*) Lorsque deux valeurs sont données pour une conformation, la valeur supérieure correspond au calcul de perturbation en base d'orbitales canoniques, l'inférieure au calcul en base d'orbitales quasi-localisées.

TABLEAU IV-25 : H_2CNO - Contributions de liaisons à la polarisation de spin sur l'azote (u.a.)

α^o	0	20	35	50	65
1sN	-0.02267	-0.01621	-0.00925	-0.00523	-0.00312
σNO	0.07172	0.01390	-0.02853	-0.02987	-0.01293
σCN	0.07471	0.06490	0.03596	0.01483	0.00033
CH_{syn}	-0.00009	0.00044	0.00142	0.00259	0.00287
CH_{anti}	-0.00009	-0.00079	-0.00072	-0.00007	0.00008
sp_0	0.01160	0.01088	0.00988	0.00789	0.00517
Total	0.13518	0.07312	0.00876	-0.00986	-0.00760
Total exact	0.13485	0.07350	0.00891	-0.01082	-0.00842

TABLEAU IV-26 : H_2CNO - Contributionsde liaisons à la polarisation de spin sur l'oxygène (u.a.)

α^o	0	20	35	50	65
1sO	-0.0336	-0.0383	-0.0444	-0.0503	-0.0480
σNO	0.0845	0.0962	0.1102	0.1339	0.1229
spO	0.1596	0.1783	0.1978	0.2039	0.2032
CN	-0.0003	0.0002	0.0006	0.0005	0.0005
Total	0.2102	0.2364	0.2642	0.2880	0.2786
Total exact	0.2022	0.2274	0.2562	0.2739	0.2878

TABLEAU IV-27 : H_2CNO - Contributions de liaisons à la polarisation de spin sur le carbone (u.a.)

α^o	0	20	35	50	65
σ CN	-0.02945	-0.01626	0.00011	0.00997	0.01544
CH_{syn}	-0.01247	-0.01268	-0.00845	-0.00288	0.00411
CH_{anti}	-0.01247	-0.00399	0.00103	0.00172	-0.00023
σ NO	0.00179	0.00215	0.00193	0.00141	0.00096
Total	-0.05260	-0.03078	-0.00538	0.01022	0.02028
Total exact	-0.05236	-0.03005	-0.00303	0.01367	0.02333

TABLEAU IV 28 : H_2CNO - Contributions des liaisons à la polarisation de spin sur les hydrogènes H_{syn} et H_{anti} (u.a.)

	α^o	0	20	35	50	65
Hydrogène-syn	CH_{syn}	0.007674	0.006427	0.003434	0.000872	-0.000598
	σCN		0.000045	0.000042	0.00026	0.000014
	σNO	-0.000006	-0.000034	-0.000088	-0.000136	-0.000148
	Total	0.007678	0.006438	0.003388	0.000762	-0.000732
	Total exact	0.008266	0.006798	0.003501	0.000752	-0.000767
Hydrogène-anti	CH_{anti}	0.007674	0.003797	0.000942	-0.000412	-0.000414
	σCN		-0.000049	-0.000038	-0.000020	
	σNO	-0.000006	-0.000078	-0.000132	-0.000152	-0.000142
	Total	0.007668	0.003670	0.000772	-0.000584	-0.000556
	Total exact	0.008266	0.004281	0.001052	-0.000597	-0.000613

TABLEAU IV-29 : H_2CNO - Contribution prépondérante (u.a.) à la polarisation de spin sur l'hydrogène-syn (base réduite)

α^o	0	20	35	50	65
Contribution de liaison	0.007674	0.006427	0.003434	0.000872	-0.000598
Contribution $(CH_i \rightarrow CH_i^*)$	0.006400	0.005362	0.003032	0.000992	-0.000422
$\langle CH_i\ \varphi_u \mid \varphi_u\ CH_i^* \rangle$	0.009635	0.008046	0.004405	0.001404	-0.000590
$E_{(CH_i \rightarrow CH_i^*)} - E_0$	0.850181	0.848226	0.843233	0.833561	0.822600
$CH_i(\vec{H_i})$	0.410431	0.412610	0.415415	0.416889	0.417082
$CH_i^*(\vec{H_i})$	0.687946	0.685157	0.698579	0.705734	0.706233
$\dfrac{CH_i(\vec{H_i}).CH_i^*(\vec{H_i})}{E_{(CH_i \rightarrow CH_i^*)} - E_0}$	0.3321	0.3333	0.3442	0.3530	0.3581

TABLEAU IV-30 : H_2CNO - Contribution prépondérante (u.a.) à la polarisation de spin sur l'hydrogène-anti (base réduite)

α^o	0	20	35	50	65
Contribution de liaison	0.007674	0.003797	0.000942	-0.000412	-0.000414
Contribution $(CH_i \rightarrow CH_i^*)$	0.006400	0.003418	0.000962	-0.000250	-0.000272
$\langle CH_i\ \varphi_u \mid \varphi_u\ CH_i^* \rangle$	0.009635	0.004931	0.001352	-0.000348	-0.000378
$E_{(CH_i \rightarrow CH_i^*)} - E_0$	0.850181	0.851878	0.839555	0.822079	0.811341
$CH_i(\vec{H_i})$	0.410431	0.411768	0.413223	0.414072	0.414577
$CH_i^*(\vec{H_i})$	0.687946	0.716910	0.722495	0.713733	0.703486
$\frac{CH_i(\vec{H_i}).CH_i^*(\vec{H_i})}{E_{(CH_i \rightarrow CH_i^*)} - E_0}$	0.3321	0.3465	0.3556	0.3595	0.3595

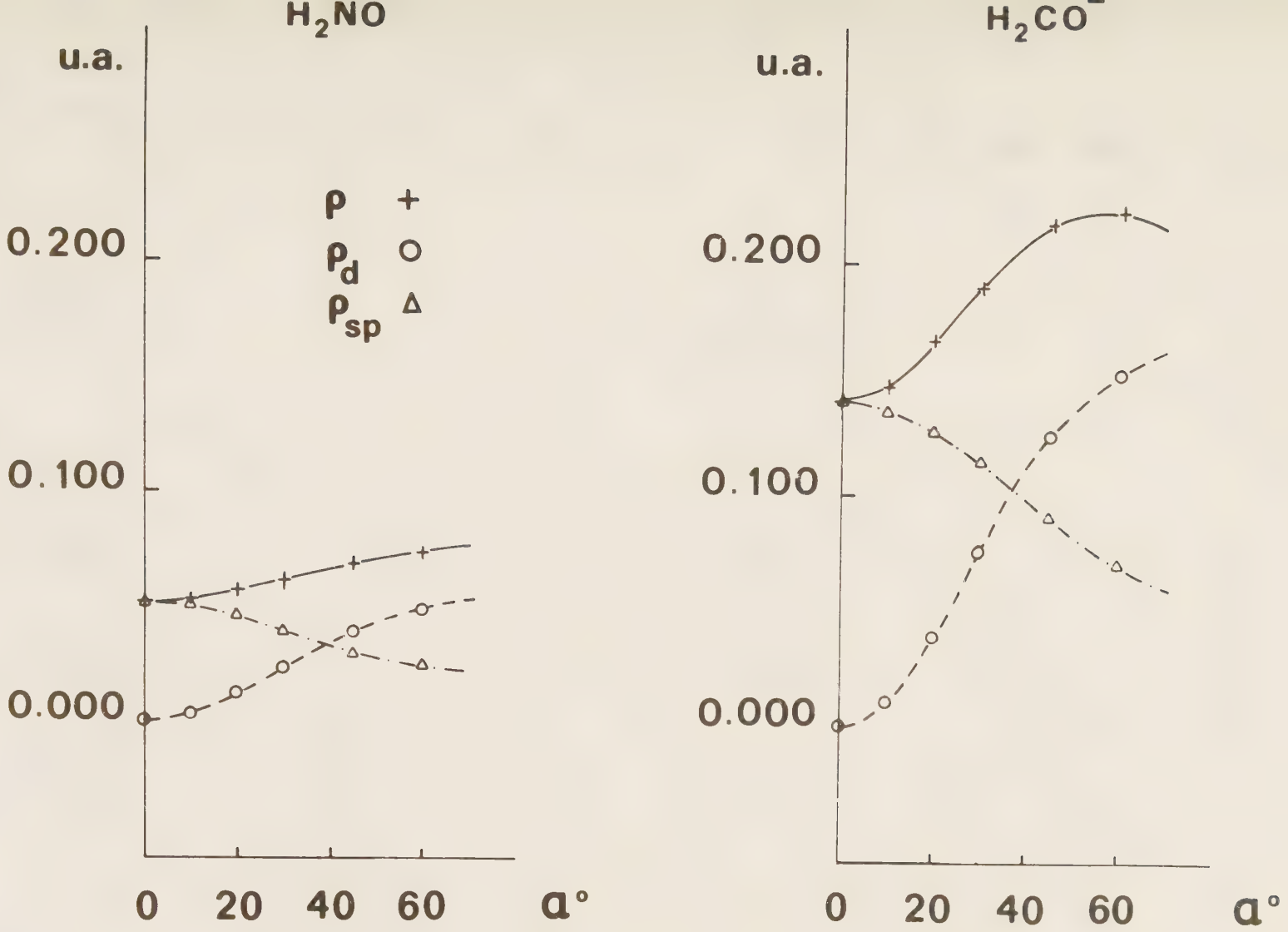


Figure IV.1 : Densité de spin sur l'atome central d'azote (H_2NO) et de carbone (H_2CO^-) en fonction de la torsion (base réduite).

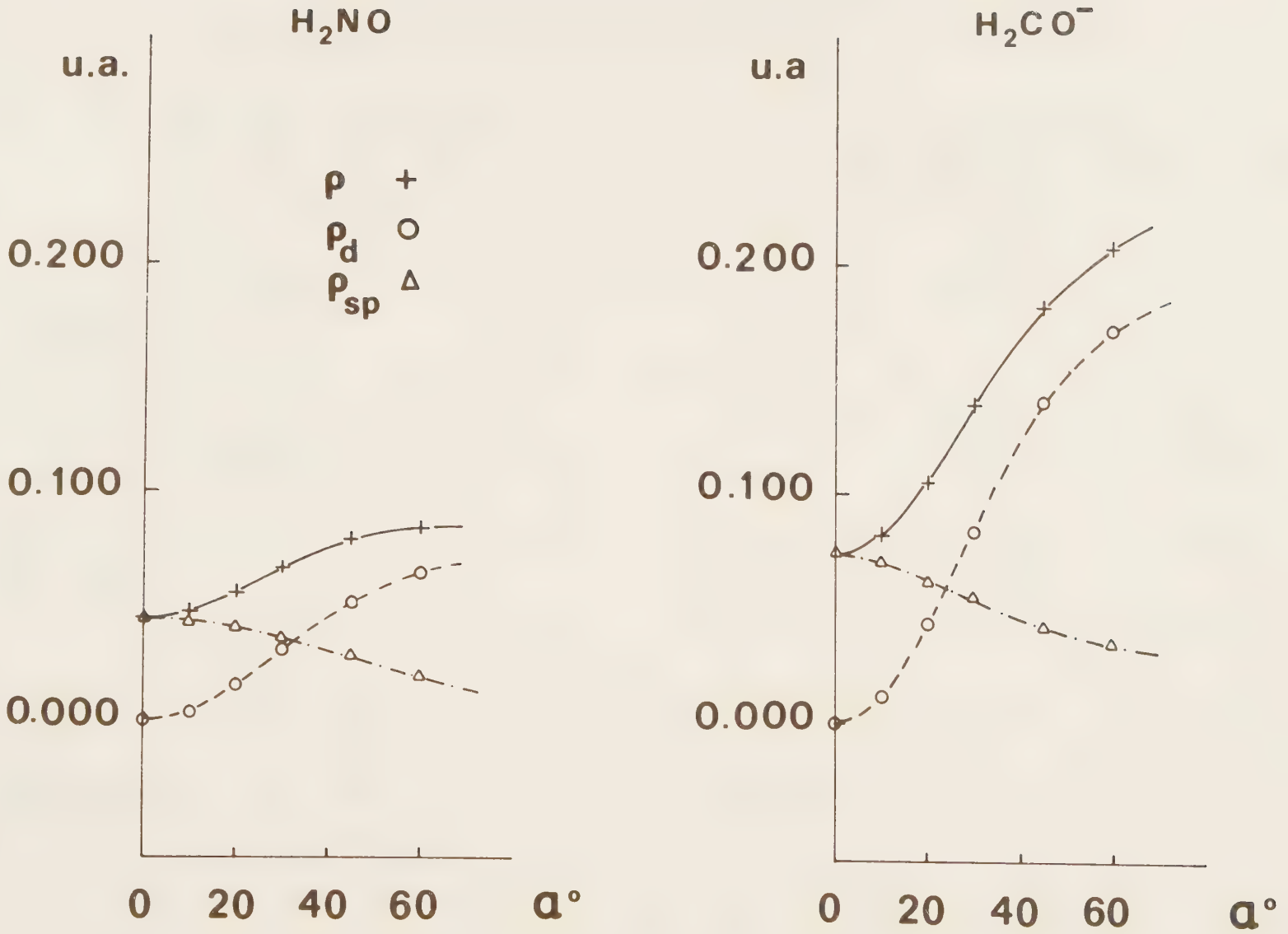


Figure IV.2 : Densité de spin sur l'atome central d'azote (H_2NO) et de carbone (H_2CO^-) en fonction de la torsion (base 4-21 G)

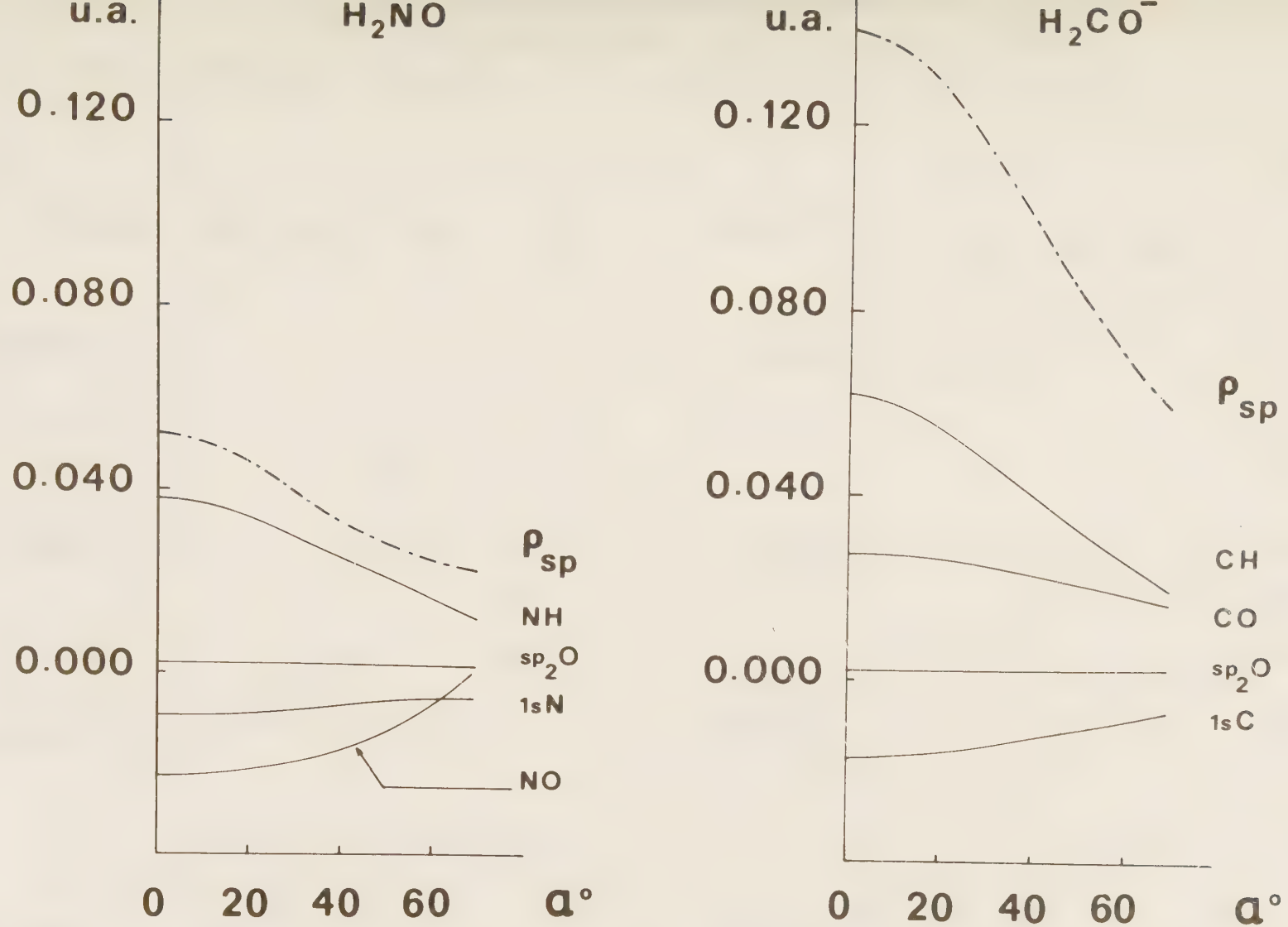


Figure IV.3 : Contributions des liaisons à la polarisation de spin sur l'atome central d'azote (H_2NO) et de carbone (H_2CO^-) en fonction de la torsion (base réduite).

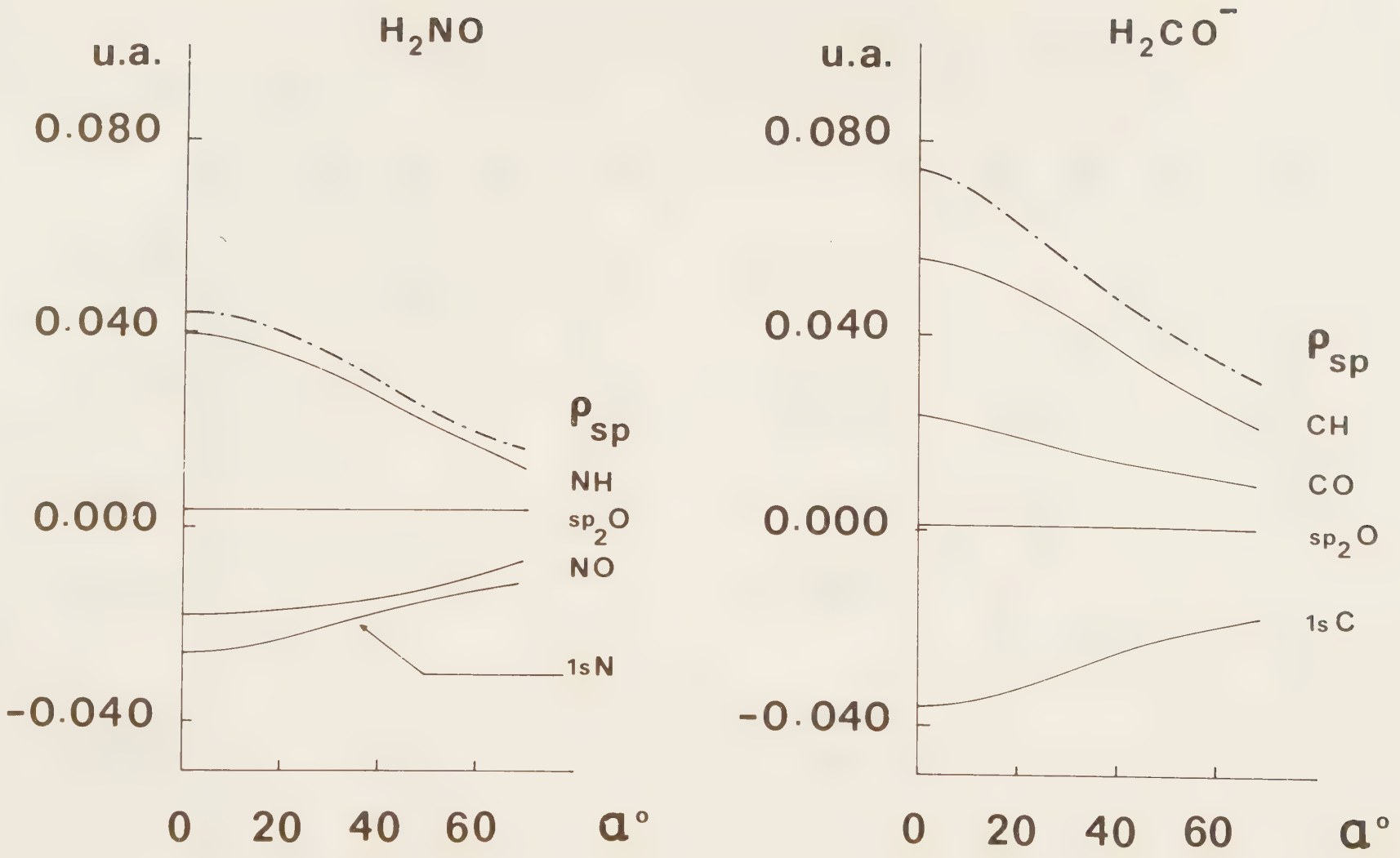


Figure IV.4 : Contributions des liaisons à la polarisation de spin sur l'atome central d'azote (H_2NO) et de carbone (H_2CO^-) en fonction de la torsion (base polarisée)

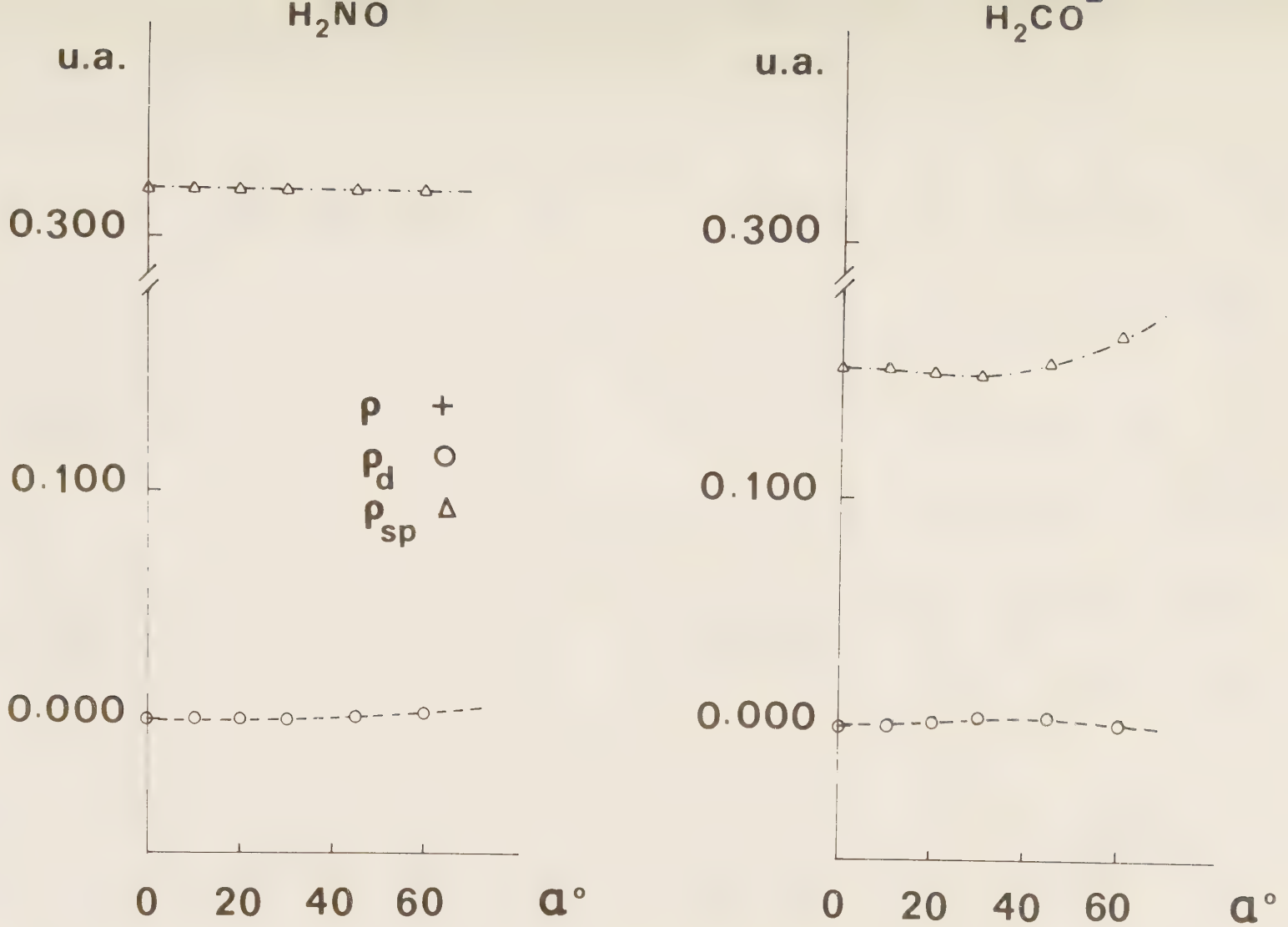


Figure IV.5 : Densité de spin sur l'atome d'oxygène (H_2NO et H_2CO^-) en fonction de la torsion (base réduite).

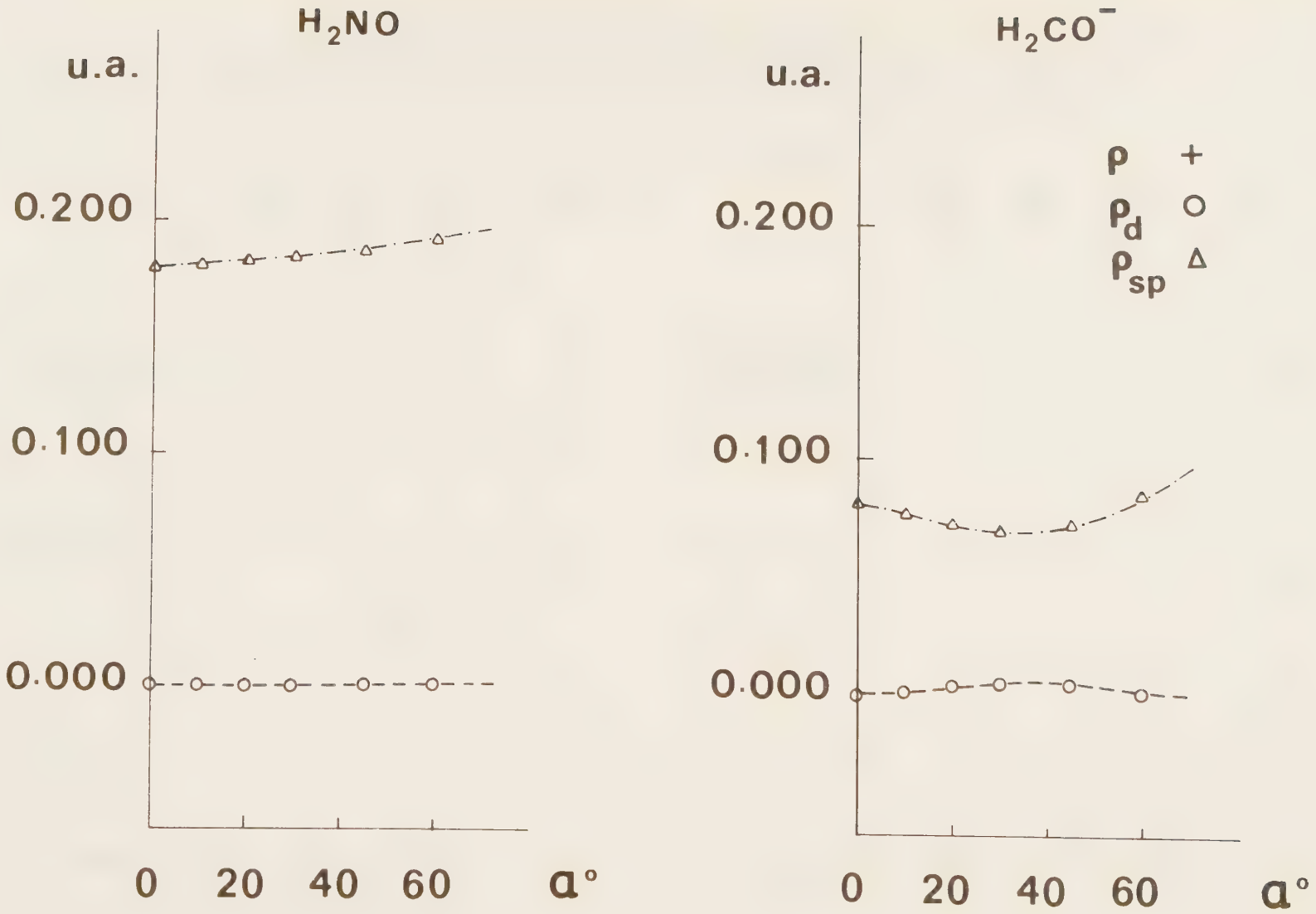


Figure IV.6 : Densité de spin sur l'atome d'oxygène (H_2NO et H_2CO^-) en fonction de la torsion (base polarisée).

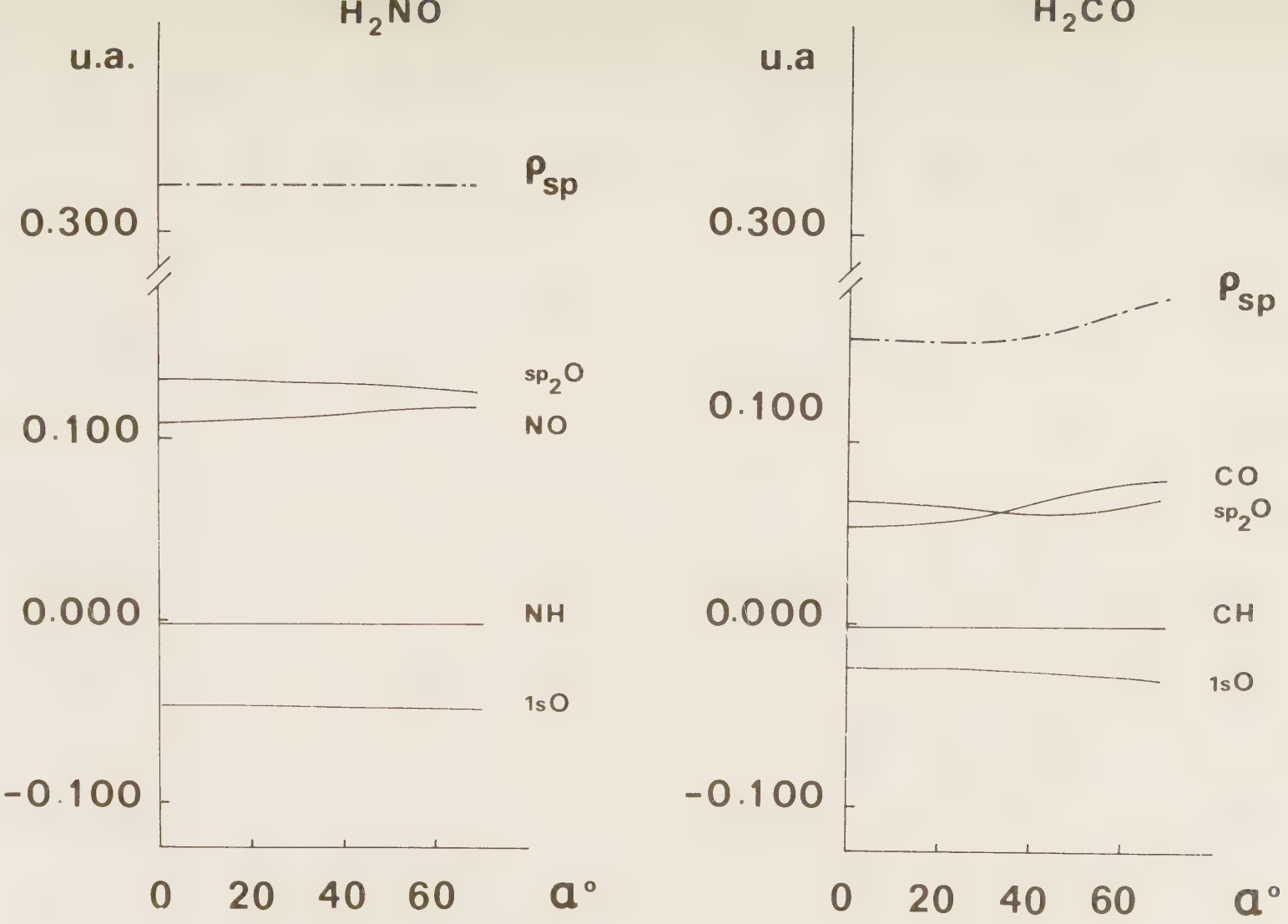


Figure IV.7 : Contributions des liaisons à la polarisation de spin sur l'atome d'oxygène (H_2NO et H_2CO^-) en fonction de la torsion (base réduite).

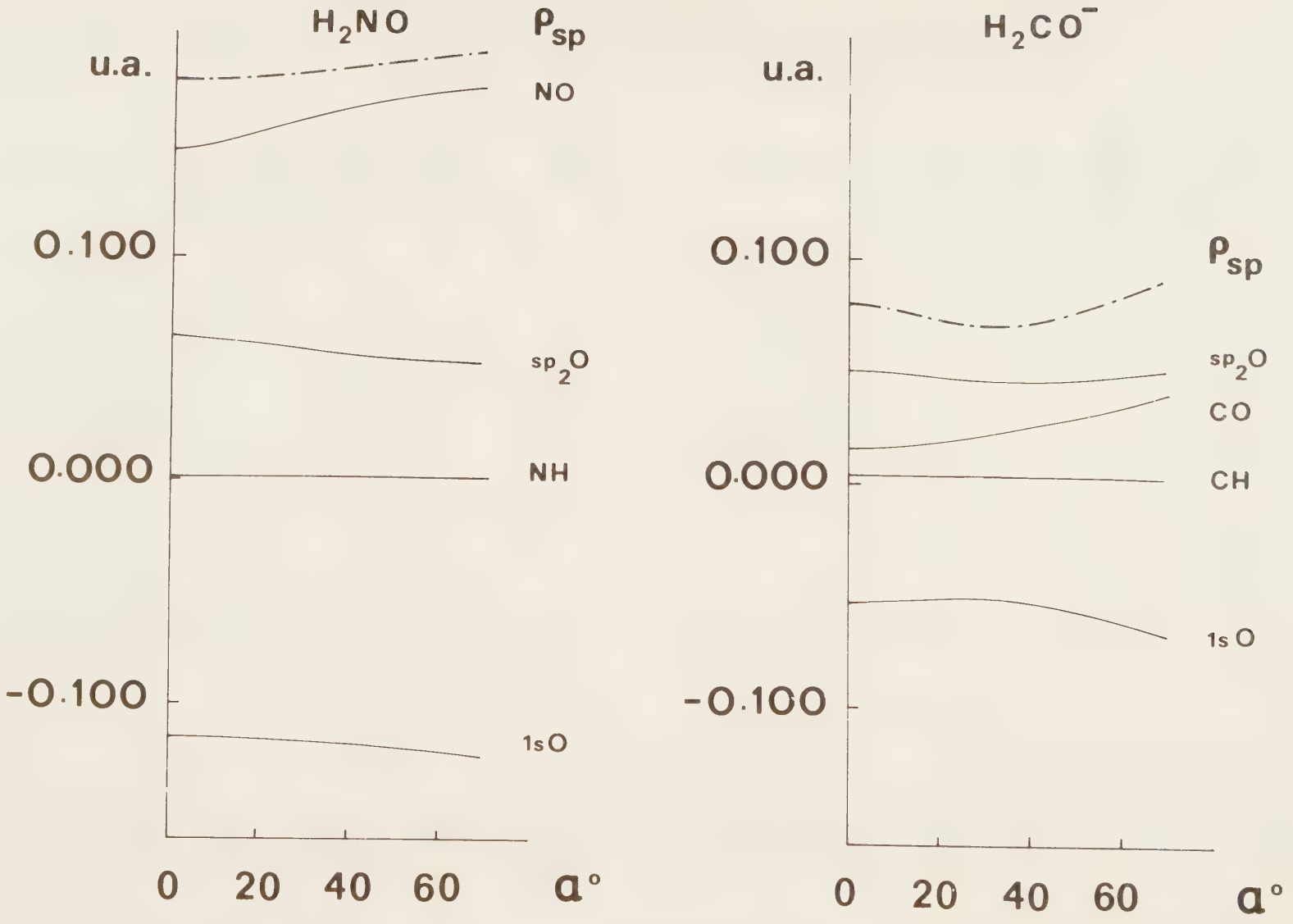


Figure IV.8 : Contributions des liaisons à la polarisation de spin sur l'atome d'oxygène (H_2NO et H_2CO^-) en fonction de la torsion (base polarisée).

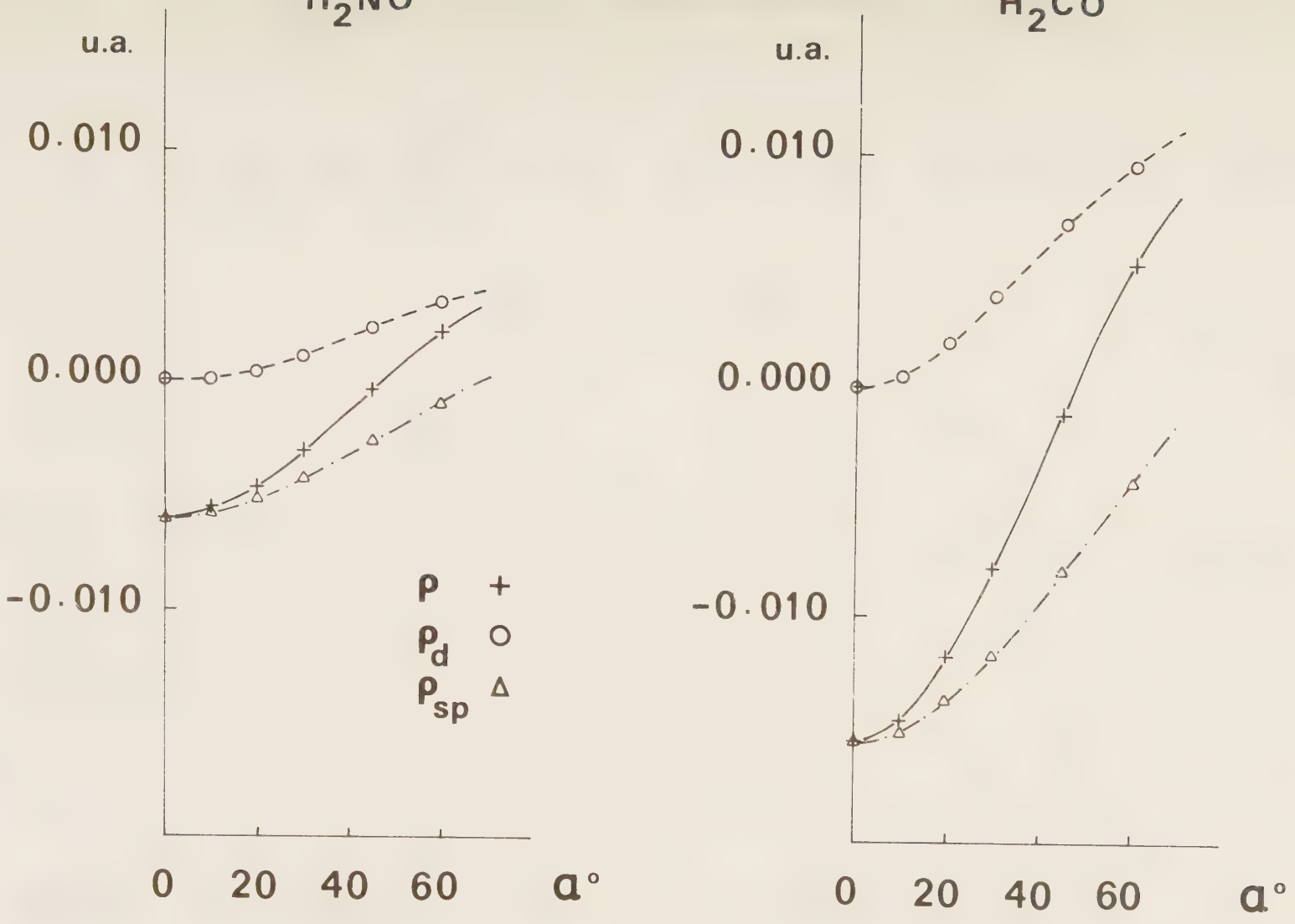


Figure IV.9 : Densité de spin sur les atomes d'hydrogène (H_2NO et H_2CO^-) en fonction de la torsion (base réduite).

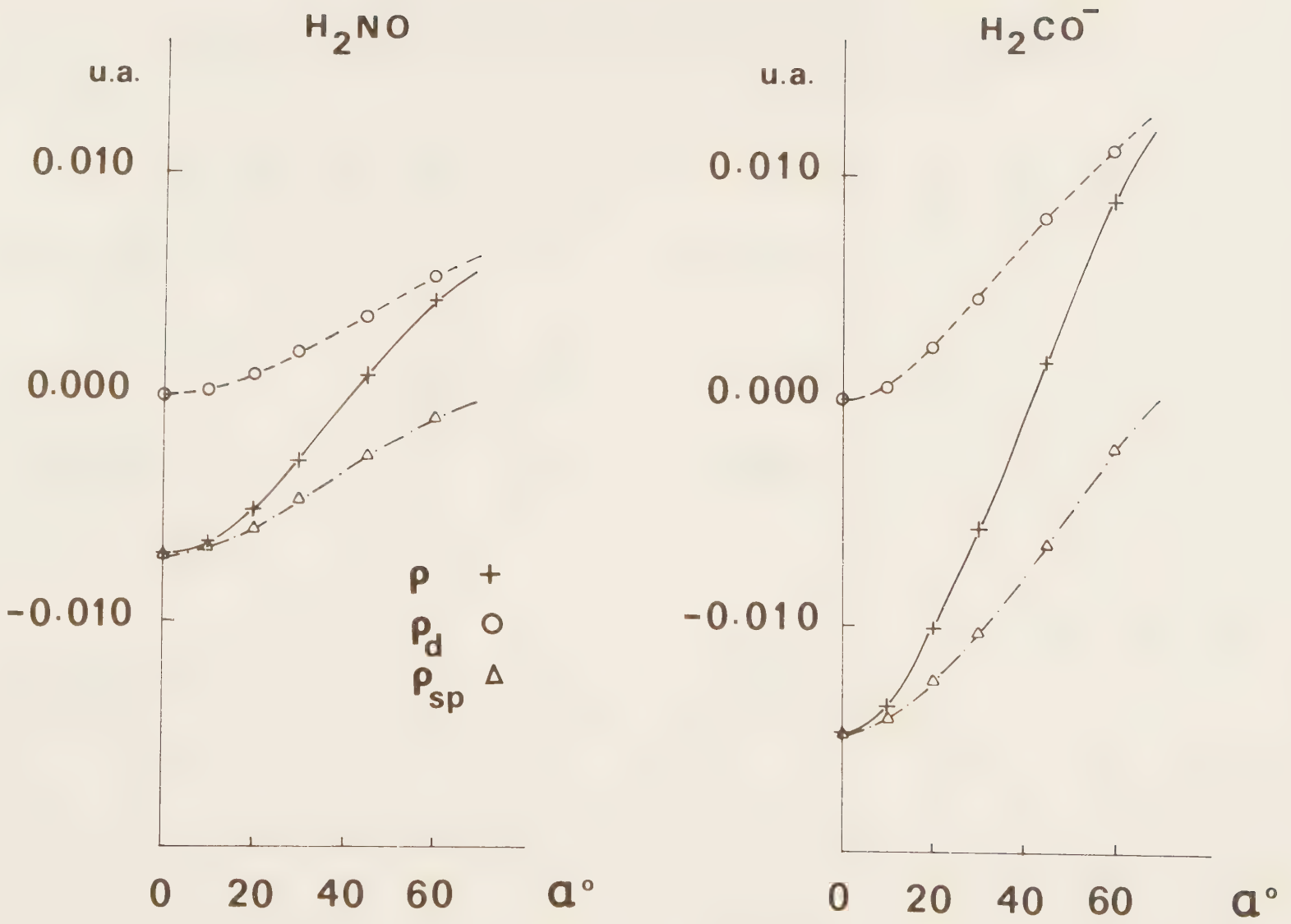


Figure IV.10 : Densité de spin sur les atomes d'hydrogène (H_2NO et H_2CO^-) en fonction de la torsion (base polarisée).

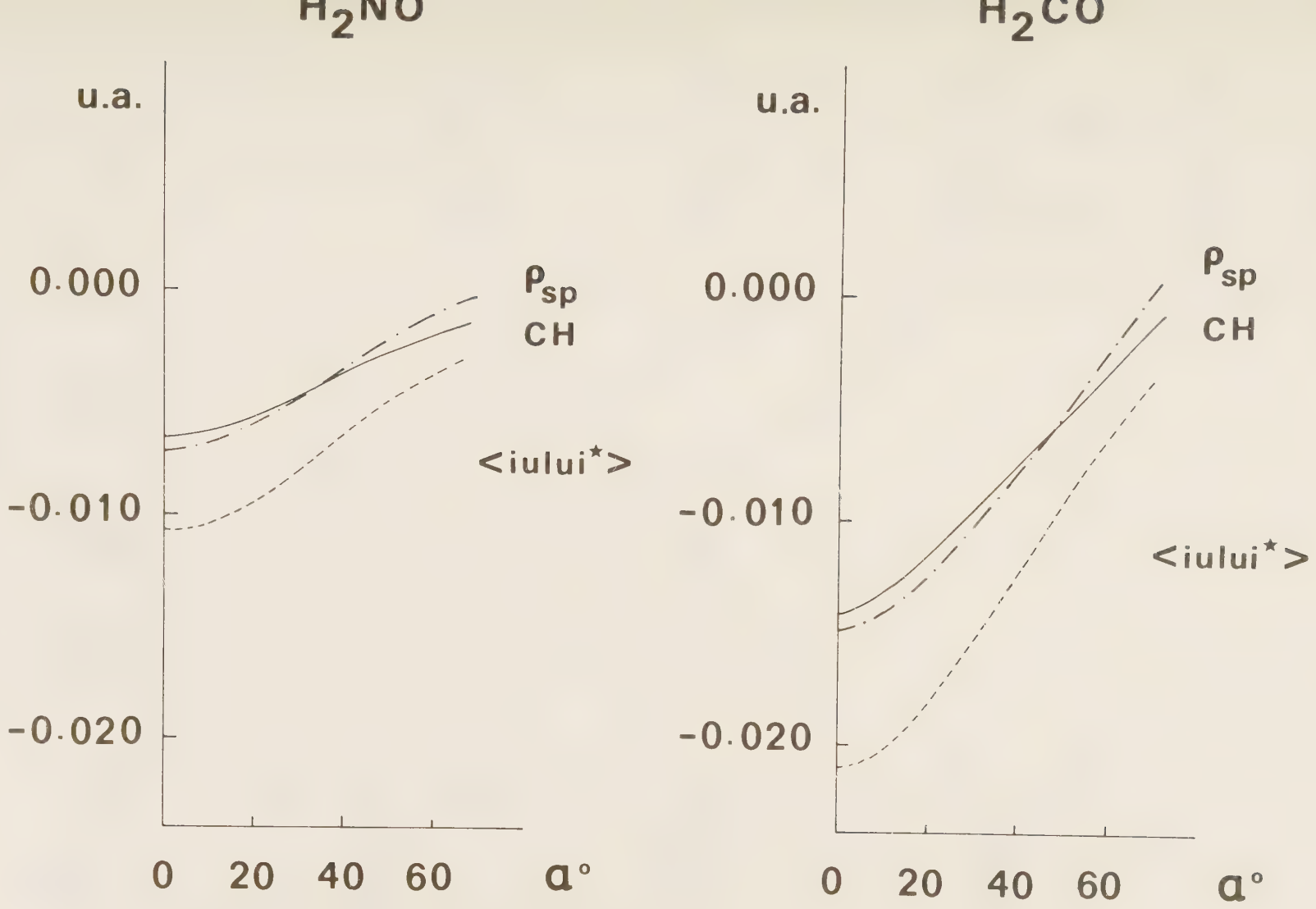


Figure IV.11 : Contribution prépondérante à la polarisation de spin sur les atomes d'hydrogène (H_2NO et H_2CO^-) en fonction de la torsion (base polarisée).

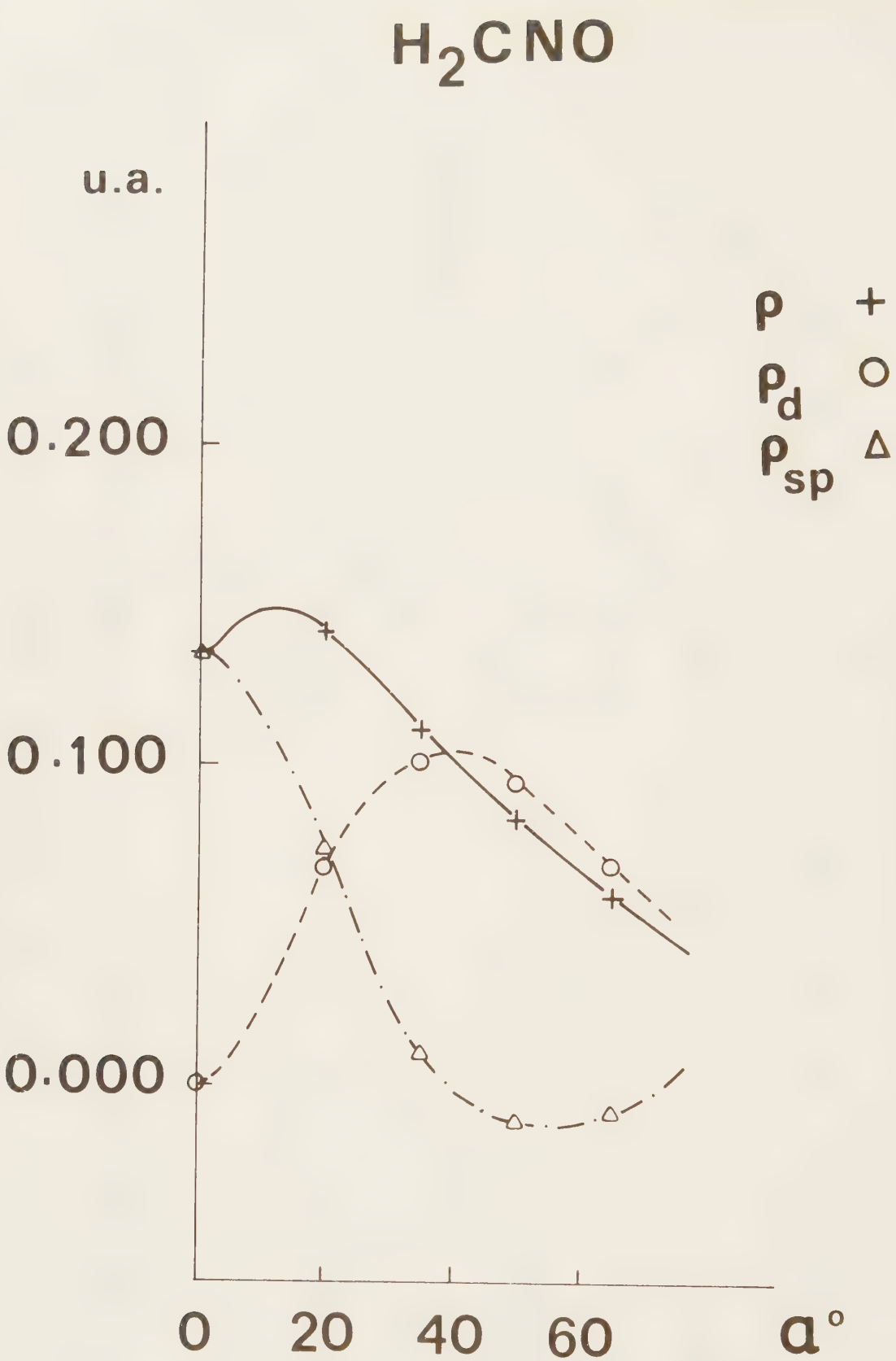


Figure IV.12 : Densité de spin sur l'atome central d'azote (H_2CNO) en fonction de la torsion (base réduite).

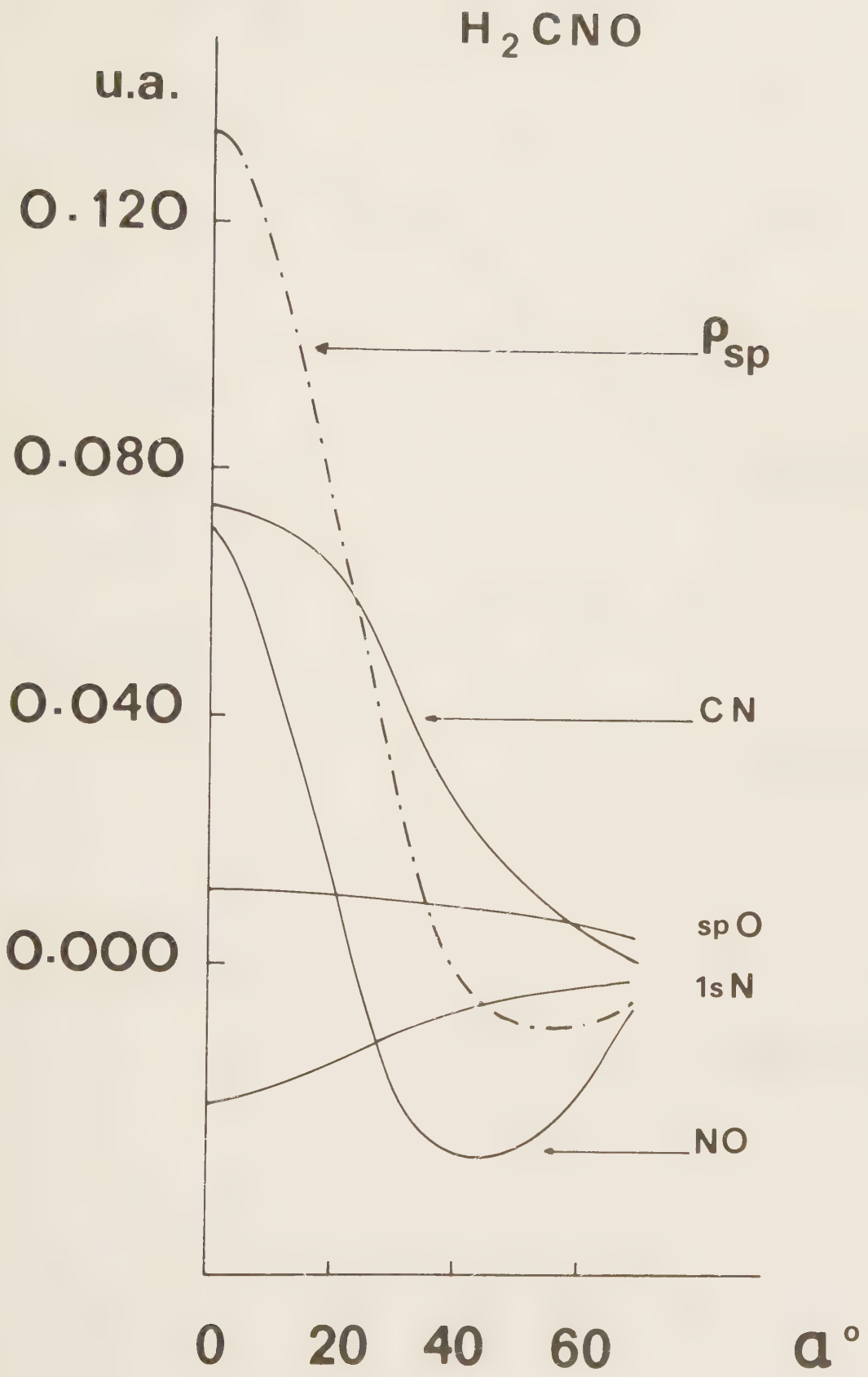


Figure IV.13 : Contributions des liaisons à la polarisation de spin sur l'atome central d'azote (H_2CNO) en fonction de la torsion (base réduite).

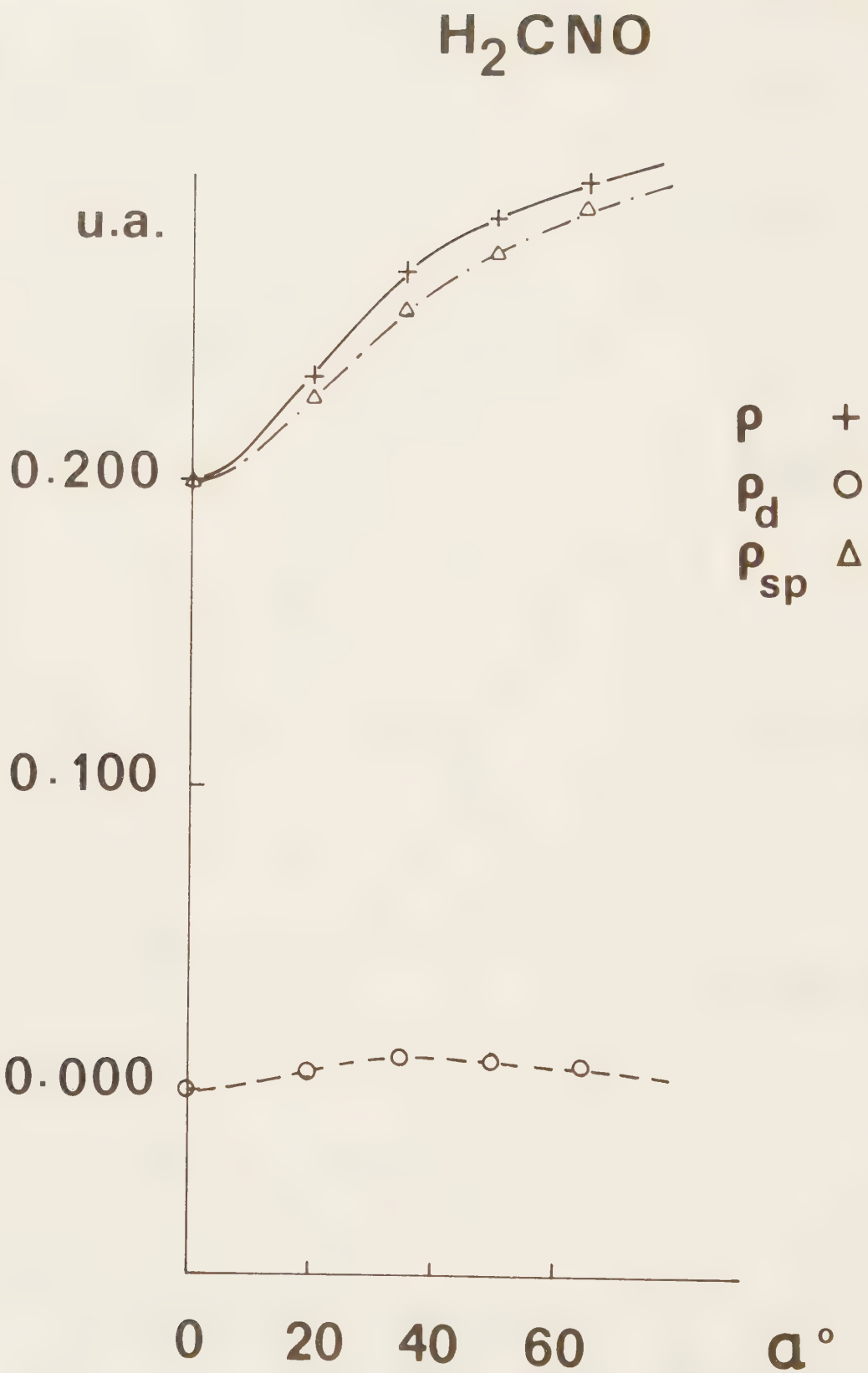


Figure IV.14 : Densité de spin sur l'atome d'oxygène (H_2CNO) en fonction de la torsion (base réduite).

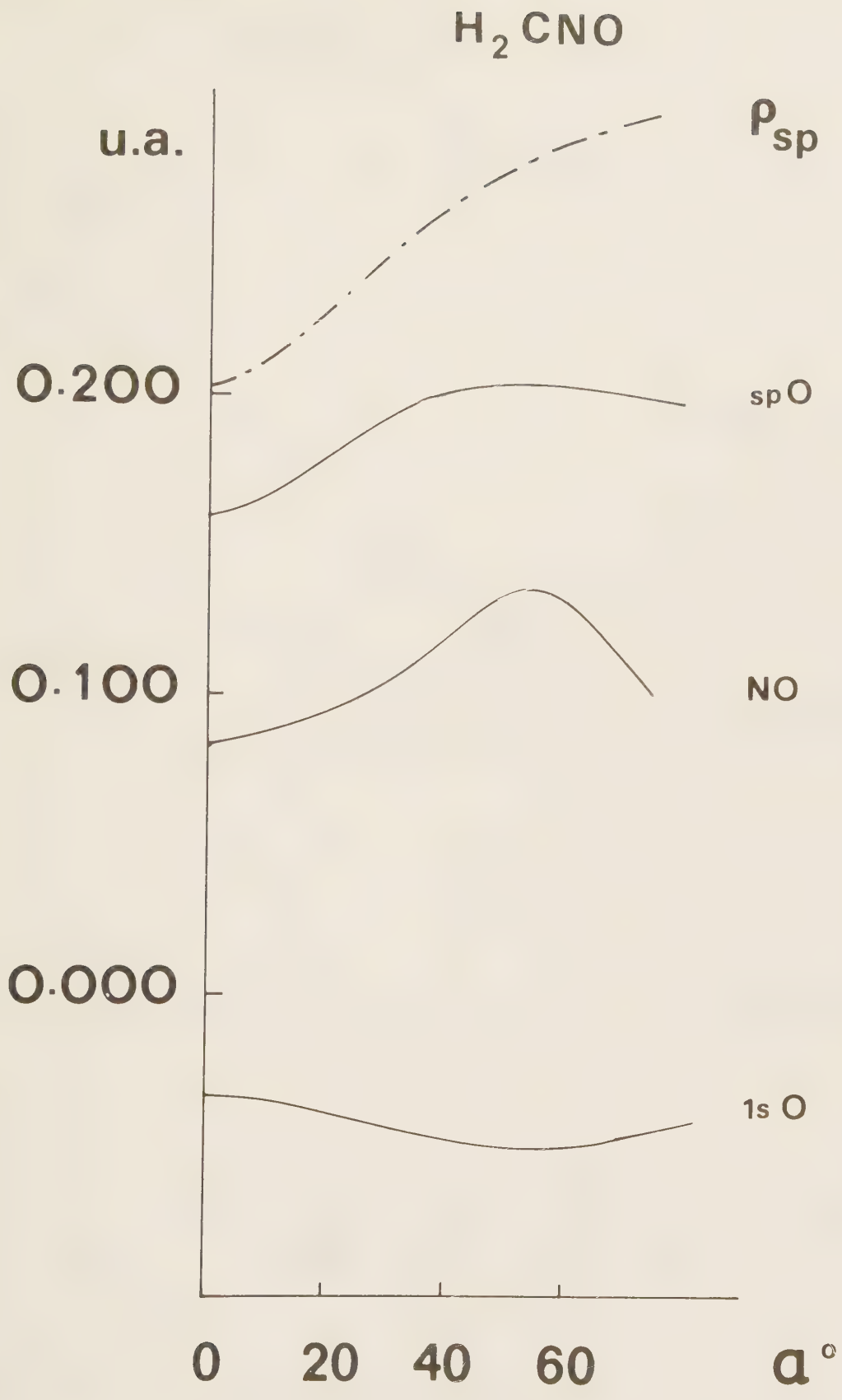


Figure IV.15 : Contributions des liaisons à la polarisation de spin sur l'atome d'oxygène (H_2CNO) en fonction de la torsion (base réduite).

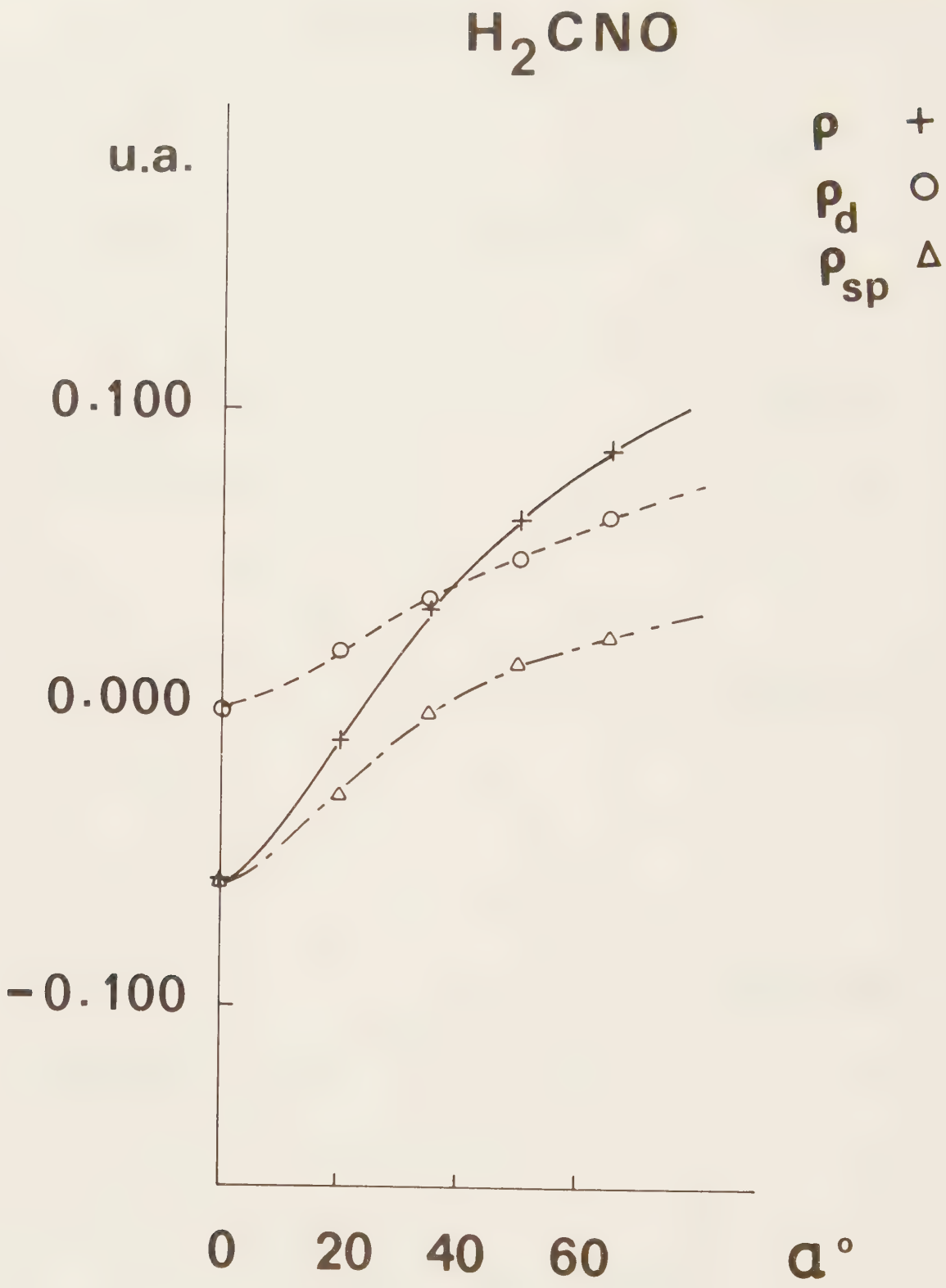


Figure IV.16 : Densité de spin sur l'atome de carbone (H_2CNO) en fonction de la torsion (base réduite).

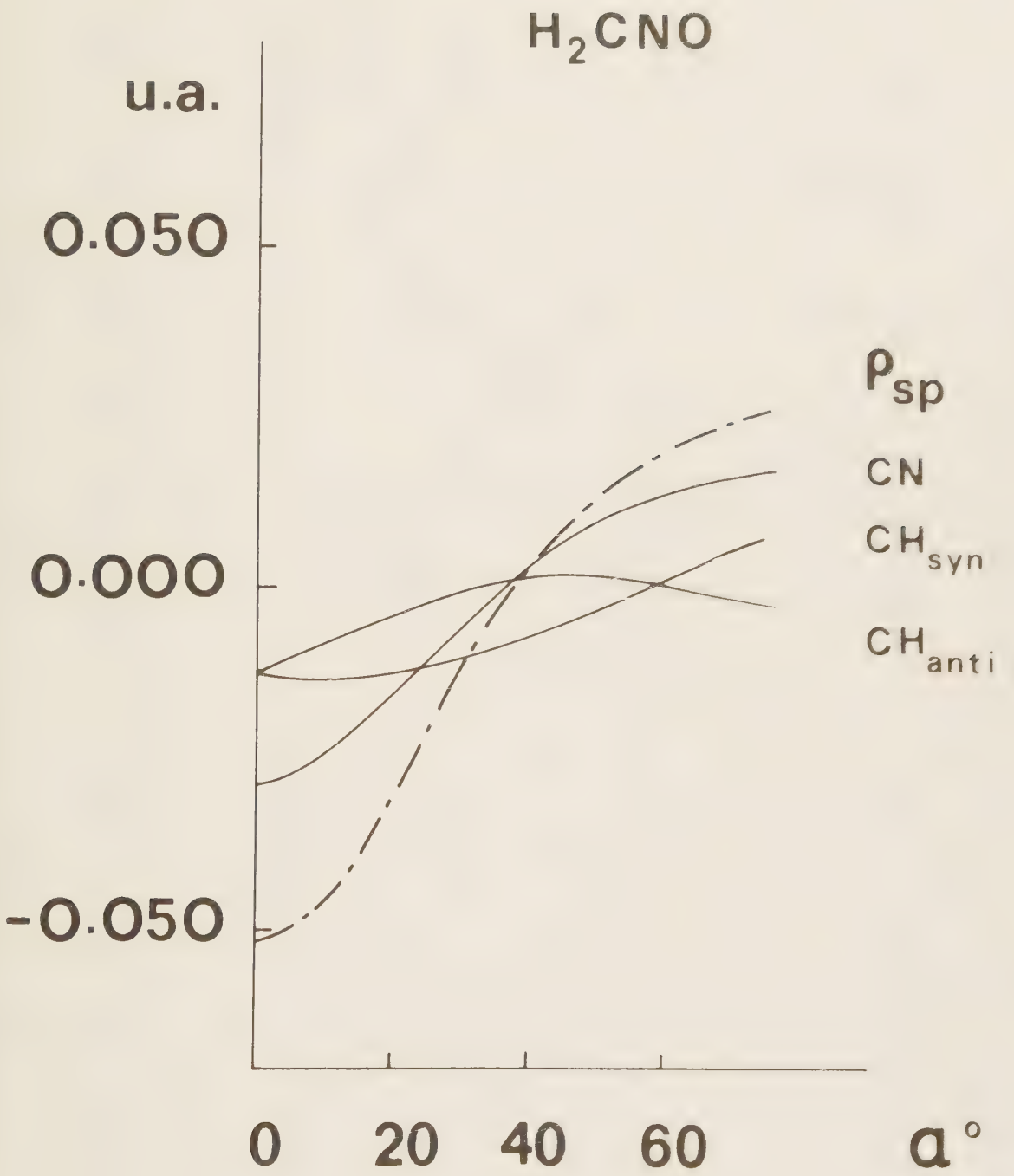


Figure IV.17 : Contributions des liaisons à la polarisation de spin sur l'atome de carbone (H_2CNO) en fonction de la torsion (base réduite).

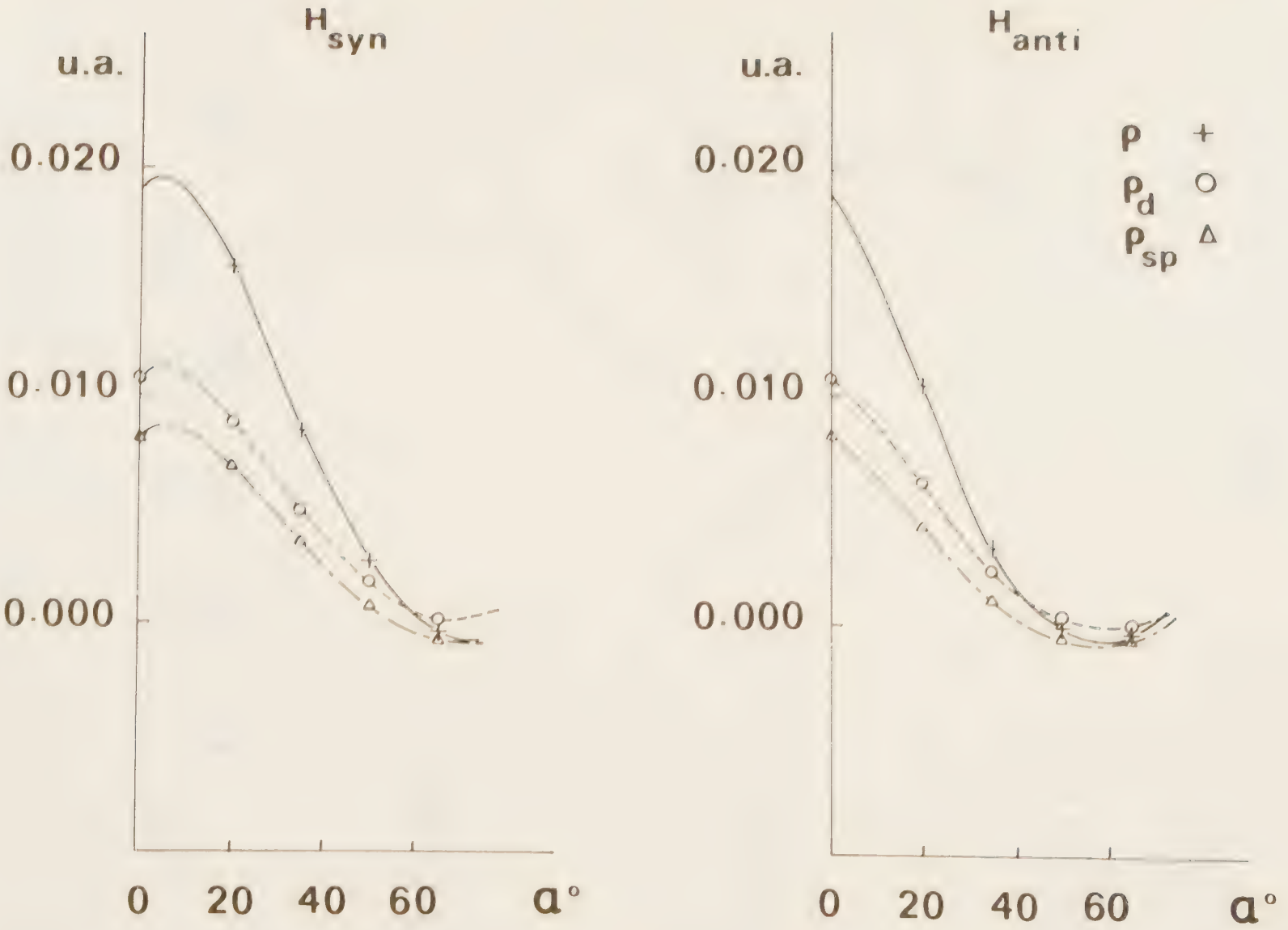


Figure IV.18 : Densité de spin sur les atomes d'hydrogène (H_2CNO) en

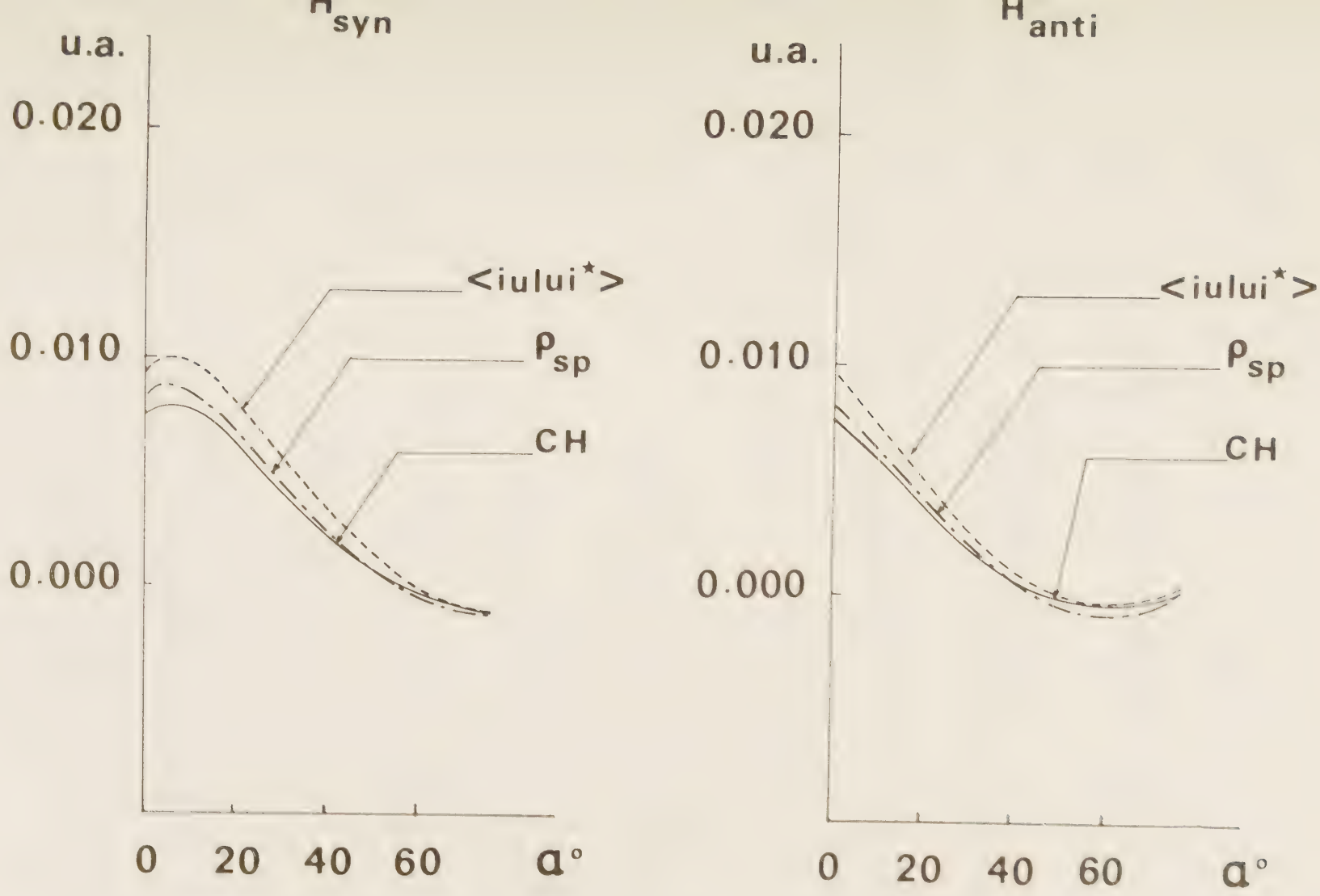


Figure IV.19 : Contribution prépondérante à la polarisation de spin sur les atomes d'hydrogène (H_2CNO) en fonction de la torsion (base réduite).

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. SUBRA
Thèse. Grenoble (1972)

(2) Y. ELLINGER, A. RASSAT, R. SUBRA et J. DOUADY
à paraître.

(3) R. BRIERE, H. LEMAIRE et A. RASSAT
Bull. Soc. Chem. (France), p 3273 (1965)

(4) R.M. DUPEYRE et A. RASSAT
J. Amer. Chem. Soc., 87, 3771 (1965)

(5) R.M. DUPEYRE et A. RASSAT
J. Amer. Chem. Soc., 88, 3180 (1966)

(6) R. BRIERE, H. LEMAIRE et A. RASSAT
Tetrahedron Letters, 27, 1775 (1964)

(7) H. LEMAIRE et A. RASSAT
J. Chim. Phys., 61, 1580 (1964)

(8) R. BRIERE, A. RASSAT, P. REY et B. TCHOUBAR
J. Chim. Phys., 63, 1575 (1966)

(9) S.Y. CHANG, E.R. DAVIDSON et G. VINCOW
J. Chem. Phys., 52, 1740 (1970)

(10) S.Y. CHANG, E.R. DAVIDSON et G.VINCOW
J. Chem. Phys., 52, 5596 (1970)

(11) Y. ELLINGER, A. RASSAT, R. SUBRA, P. MILLIE et G. BERTHIER
Chem. Phys. Letters, 11, 362 (1971)

(12) Y. ELLINGER, A. RASSAT, R. SUBRA et G. BERTHIER
J. Amer. Chem. Soc., sous presse

(13) J. DOUADY, Y. ELLINGER, A. RASSAT, R. SUBRA et G. BERTHIER
Mol. Phys., 17, 217 (1969)

(14) M. KARPLUS et G.K. FRAENKEL
J. Chim. Phys., 35, 1312 (1961)

(15) P. MILLIE, B. LEVY et G. BERTHIER
Int. J. Quant. Chem., 6, 155 (1972)

(16) H.M. McCONNELL et D.B. CHESNUT
J. Chem. Phys., 28, 107 (1958)

Manuscrit reçu le 17 avril 1973

CONCLUSION

A l'origine de ce travail nous posions un double problème à savoir, celui de la géométrie des nitroxydes -ou des molécules comportant une fonction chimique apparentée comme les cétyles- et par là même celui de l'influence de cette géométrie sur les observables physico-chimiques.

Ces problèmes ont été abordés par l'étude systématique des radicaux élémentaires H_2NO, H_2CO^- et H_2CNO. L'utilisation d'une méthode de calcul non-empirique nous a permis de dégager leurs caractéristiques essentielles, d'une part, en tant que molécules simples dont nous avons déterminé la géométrie et, d'autre part, comme modèles des radicaux aminoxyles, cétyles et iminoxyles.

C'est ainsi que nous avons pu montrer que le groupement aminoxyle ne possède pas de géométrie intrinsèque bien définie, sa conformation étant imposée par le reste de la molécule,ce qui est confirmé par la grande variété des structures déterminées aux Rayons-X. Par contre,il est raisonnable de penser que la conformation du groupement isoélectronique cétyle est pyramidale, l'environnement moléculaire ne jouant pratiquement que sur la barrière d'inversion.

Quant au groupement iminoxyle, la barrière d'inversion calculée est telle que sa conformation ne doit quasiment pas dépendre de la molécule dans laquelle il se trouve engagé. Nous avons pu ainsi confirmer l'hypothèse selon laquelle un radical iminoxyle conserve une géométrie proche de l'oxime correspondante.

De l'étude des moments dipolaires, des potentiels d'ionisation et des spectres électroniques nous retiendrons surtout que l'absorption $n\text{-}\pi^*$ est l'observable la plus sensible aux modifications de géométrie des groupements aminoxyle et cétyle ; en particulier l'énergie de transition est d'autant plus faible, pour une même valeur de l'angle des liaisonspartant de l'atome central, que la non-planéité du radical est accentuée.

En ce qui concerne les constantes de couplage, nous avons pu établir que leur évolution avec la torsion du centre radicalaire est déterminée par la position de l'atome dans la molécule, la nature chimique de celui-ci ne jouant que sur la valeur du couplage. De cette façon nous avons pu montrer que les écarts hyperfins dus à l'azote et au carbone-13 sont positifs et d'autant plus grands que l'angle de torsion des groupements fonctionnels aminoxyle et cétyle est prononcé, l'écart hyperfin négatif dû à l'oxygène -17 étant peu affecté par les modifications de géométrie.

Tels sont les éléments de réponse essentiels que nous pensons pouvoir être en mesure d'apporter aux questions formulées initialement. Dans la plupart des cas, le calcul non-empirique semble donc capable de rendre compte d'une manière satisfaisante des résultats expérimentaux, l'accord théorie-expérience ne devant pas faire oublier cependant la simplicité des modèles étudiés.

Par ailleurs, ce travail nous a conduit à proposer une méthode pour l'analyse structurale des constantes de couplage qui permet de mettre en évidence les contributions respectives des différentes liaisons, paires libres et couches internes. Le rôle prépondérant joué par ces dernières explique l'incapacité des bases minimales d'une part,et des méthodes semi-empiriques d'autre part,à rendre compte de la structure hyperfine des atomes lourds.

Cette étude non-empirique souligne enfin l'influence profonde des fonctions de polarisation, tant sur la géométrie que sur les observables calculées lorsque l'électron non-apparié occupe une orbitale moléculaire généralement vide dans les molécules habituelles. Si cette extension de la base atomique apporte effectivement une amélioration dans le calcul des radicaux libres,nos résultats laissent apparaître qu'il est maintenant primordial d'introduire les effets de la corrélation électronique pour progresser dans le domaine du calcul et de l'interprétation des constantes de couplage.

Le champ d'investigation des méthodes non-empiriques étant forcément limité à des molécules de dimensions restreintes,on est obligé d'avoir recours à des méthodes semi-empiriques pour le calcul des radicaux libres chimiquement stables.

La méthode que nous avons proposé dans ce but est une extension de la méthode CILO aux systèmes radicalaires semi-délocalisés permettant de résoudre, en particulier, le problème de la mésomérie entre deux formes localisées. L'application du théorème de BRILLOUIN fournit les orbitales moléculaires propres à rendre compte des caractéristiques électroniques des groupements fonctionnels aminoxyles et cétyles tout en simplifiant la mise en oeuvre des calculs de perturbation.

Le principal défaut de la méthode est l'approximation CNDO pour l'évaluation des intégrales. Néanmoins, si l'on accepte cette hypothèse pour le calcul des énergies moléculaires, la méthode proposée apparait satisfaisante. Les résultats sont en bon accord avec les données expérimentales obtenues aux Rayons X et les temps de calcul sont de dix à cent fois plus courts que dans les méthodes habituelles de même niveau d'approximation.

Il nous semble donc que cette méthode, facilement utilisable par les expérimentateurs, pourrait apporter des éléments utiles à l'analyse conformationnelle des radicaux libres et plus particulièrement des structures moléculaires comportant des marqueurs de spin nitroxydes.

APPENDICE 1

CONSTRUCTION DES ORBITALES MOLECULAIRES DU GROUPEMENT RADICALAIRE

Les orbitales u et u^* du centre radicalaire sont construites de façon telle que l'état mono-excité $(\bar{u}^*_{\bar{u}})$ vérifie localement le théorème de BRILLOUIN c'est-à-dire :

$$\langle \bar{u} | F | \bar{u}^* \rangle = 0$$

En explicitant l'opérateur de FOCK du système on obtient dans l'approximation CNDO

$$\langle \bar{u} | F | \bar{u}^* \rangle = \langle u | h | u^* \rangle + \sum_{j \neq u, u^*} 2\langle uj | u^* j \rangle + \langle uu | u^* u \rangle + \langle uu^* | u^* u^* \rangle$$

On pose, pour le centre radicalaire

$$|u\rangle = c_u |p\rangle + d_u |q\rangle$$

$$|u^*\rangle = -d_u |p\rangle + c_u |q\rangle$$

et pour les autres liaisons du radical

$$|j\rangle = c_j |r\rangle + d_j |s\rangle$$

où

$|p\rangle$, $|q\rangle$, $|r\rangle$ et $|s\rangle$ sont des orbitales atomiques déterminées au préalable.

Dans ces conditions, le terme monoélectronique s'écrit

$$\langle u | h | u^* \rangle = c_u d_u (\langle q | h | q \rangle - \langle p | h | p \rangle) + (c_u^2 - d_u^2) \langle p | h | q \rangle$$

Le terme biélectronique impliquant les liaisons doublement occupées dans l'état fondamental devient

$$\sum_{j\neq u,u^*} 2\langle uj|u^*j\rangle = c_u d_u \sum_{j\neq u,u^*} 2[c_j^2(\langle qr|qr\rangle-\langle pr|pr\rangle) + d_j^2(\langle qs|qs\rangle-\langle ps|ps\rangle)]$$

Les intégrales faisant intervenir les orbitales du centre radicalaire ont pour expression

$$\langle uu|u^*u\rangle = c_u^3 d_u(\langle qp|qp\rangle-\langle pp|pp\rangle)+c_u d_u^3(\langle qq|qq\rangle-\langle pq|pq\rangle)$$

$$\langle uu^*|u^*u^*\rangle = c_u^3 d_u(\langle qq|qq\rangle-\langle pq|pq\rangle)+c_u d_u^3(\langle qp|qp\rangle-\langle pp|pp\rangle)$$

En posant

$$A = \langle qq|qq\rangle-\langle pp|pp\rangle$$

$$B = \langle p|h|q\rangle$$

$$C = \langle q|h|q\rangle-\langle p|h|p\rangle$$

$$\Sigma = \sum_{j\neq u,u^*} [c_j^2(\langle qr|qr\rangle-\langle pr|pr\rangle)+d_j^2(\langle qs|qs\rangle-\langle ps|ps\rangle)]$$

il vient

$$\langle \bar{u}|F|\bar{u}^*\rangle = C(c_u d_u)+B(c_u^2-d_u^2)+2\Sigma(c_u d_u)+A(c_u^3 d_u+c_u d_u^3)$$

La condition de normalisation sur l'orbitale moléculaire u implique $c_u^2+d_u^2 = 1$.

En posant

$$c_u = \cos \varphi$$

$$d_u = \sin \varphi$$

et en portant dans l'expression de $\langle \bar{u} | F | \bar{u}^* \rangle$ on obtient

$$\langle \bar{u} | F | \bar{u}^* \rangle = (A+C+2\Sigma) \sin \varphi \cdot \cos \varphi + B(\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi)$$

La détermination des coefficients des orbitales moléculaires u et u^* qui annulent l'élément de matrice de l'opérateur de FOCK entre l'état fondamental et l'état $(\frac{\bar{u}^*}{\bar{u}})$ localement mono$_{excité}$ se ramène à la résolution de

$$t_g 2\varphi = - \frac{2B}{A+C+2\Sigma}$$

APPENDICE 2

NOTIONS ELEMENTAIRES SUR LA TECHNIQUE DIAGRAMMATIQUE

Cet appendice constitue un rappel des principaux éléments nécessaires à la compréhension de la méthode diagrammatique utilisée pour le calcul des énergies de perturbation.

I - REPRESENTATION DES CONFIGURATIONS EXCITEES

Toute configuration excitée peut être obtenue, à partir de la configuration fondamentale, par substitution d'une ou plusieurs spin-orbitales occupées par le nombre correspondant de fonctions virtuelles.

Par exemple, le remplacement de la spin-orbitale i dans

$$\Phi_o = A \,||1\bar{1} \ldots i\bar{i}\; j\bar{j} \ldots u\bar{u}u^*||$$

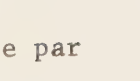
par l'orbitale virtuelle j^* conduit à la configuration monoexcitée $(^{j^*}_{i})$

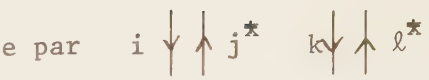
$$\Phi_I = A \,||1\bar{1} \ldots j^*\bar{i}j\bar{j} \ldots u\bar{u}u^*||$$

Dans le formalisme de la seconde quantification cette substitution d'orbitales correspond à l'action successive des opérateurs d'annihilation a_i et de création $a^+_{j^*}$ sur la configuration fondamentale.

$$|(^{j^*}_{i})> = a^+_{j^*}\, a_i \;|\; 0 >$$

On va représenter graphiquement la configuration excitée par un ou plusieurs couples de lignes appelées lignes de propagation.

Une configuration monoexcitée $|{}^{j^*}_{i}>$ est représentée par 

Une configuration diexcitée $|{}^{j^*\ell^*}_{i\ k}>$ est représentée par 

Les lignes descendantes (trous) symbolisent les orbitales occupées dans la configuration fondamentale.

Les lignes ascendantes (particules) symbolisent des orbitales virtuelles.

II - EXPRESSION DES OPERATEURS EN SECONDE QUANTIFICATION

Nous avons vu précédemment que le calcul des énergies aux différents ordres de perturbation se ramène à l'évaluation des éléments de matrice d'un opérateur de perturbation V dans la base des configurations construites à l'aide des orbitales moléculaires du système étudié. Comme pour les configurations excitées il est utile d'exprimer les opérateurs dans le formalisme de la seconde quantification.

L'hamiltonien approché H_o est l'opérateur de FOCK de système qui se présente sous la forme d'une somme d'hamiltoniens monoélectroniques

$$H_o = \sum_i e_i \, a_i^+ \, a_i$$

soit encore en décomposant

$$H_o = \sum_i \sum_j <i|h|j> a_i^+ a_j + <i \mid \sum_k^{occ} (J_k - K_k) \mid j> a_i^+ a_j$$

l'hamiltonien exact s'écrit

$$H_e = \sum_i \sum_j (<i|h|j> a_i^+ a_j + \frac{1}{2} \sum_k \sum_l <ik|1/r_{\mu\nu}|jl> a_i^+ a_k^+ a_l \, a_j)$$

L'expression de l'opérateur de perturbation $V = H_e - H_o$ est alors

$$V = \sum_{i\,j} \Sigma(\langle i|h|j\rangle - e_i \delta_{ij}) a_i^+ a_j$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i\,j\,k\,1} \Sigma \Sigma \Sigma \langle ik|1/r_{\mu\nu}|j1\rangle a_i^+ a_k^+ a_1 a_j$$

III - REPRESENTATION GRAPHIQUE DES OPERATEURS ET DES ELEMENTS DE MATRICE

La représentation graphique des opérateurs et des éléments de matrice nécessite l'adoption d'un certain nombre de conventions :

- Les flèches sur les lignes de propagation correspondent aux opérateurs de création et d'annihilation dans l'expression des opérateurs d'interaction qui sont les noeuds des diagrammes.

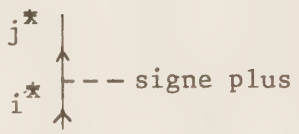
- Un opérateur d'annihilation est symbolisé par une flèche dirigée vers le noeud d'interaction.

- Un opérateur de création est symbolisé par une flèche partant du noeud d'interaction.

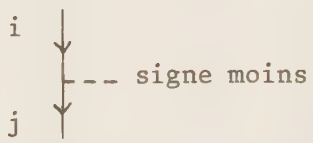
Règles des signes

En un noeud d'interaction, quatre cas sont à envisager

1/ interaction particule-particule

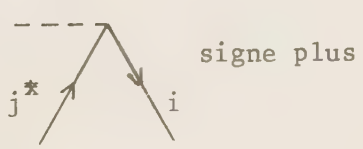


2/ interaction trou-trou

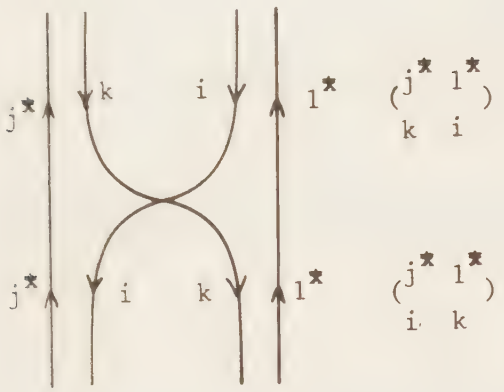


3/ création d'une paire trou-particule

4/ annihilation d'une paire trou-particule



Lorsque deux lignes de trous ou de particules se croisent, le diagramme est multiplié par (-1)

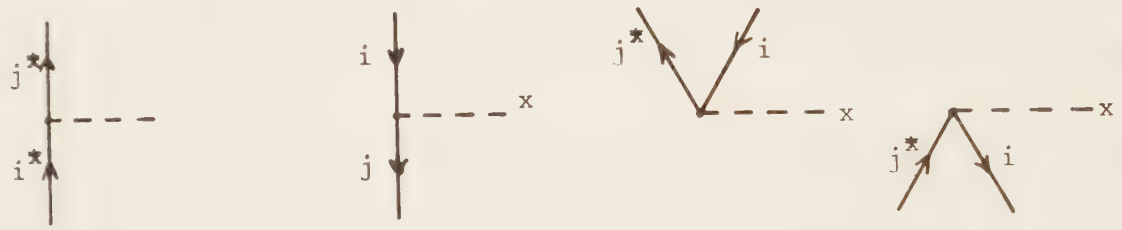


Les deux déterminants diffèrent par une permutation sur les spin-orbitales d'où l'origine de la multiplication par (-1)

Notation diagrammatique

- Opérateurs monoélectroniques.

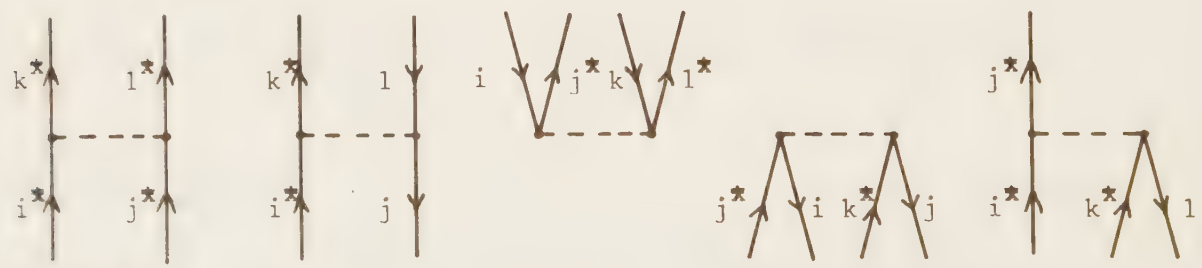
L'opérateur de coeur h est représenté par ●--------- x



$\langle i^* | h | j^* \rangle$ $\quad -\langle i | h | j \rangle$ $\quad \langle i | h | j^* \rangle$ $\quad \langle j^* | h | i \rangle$

- Opérateur biélectronique

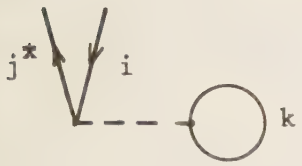
L'opérateur $\frac{1}{r_{\mu\nu}}$ est représenté par ●---------●

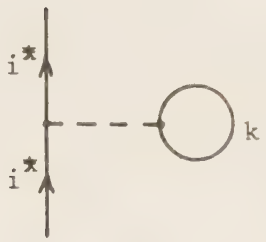


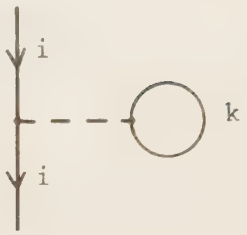
$\langle i^* j^* | k^* l^* \rangle$ $\quad \langle i^* l | k^* j \rangle$ $\quad \langle ik | j^* l^* \rangle$ $\quad \langle j^* k^* | ij \rangle$ $\quad \langle i^* k^* | j^* l \rangle$

Il faut également convenir d'une notation diagrammatique pour les opérateurs J_k et K_k qui interviennent dans l'opérateur de FOCK.

- L'opérateur coulombien J_k est représenté par une bulle

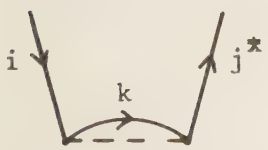


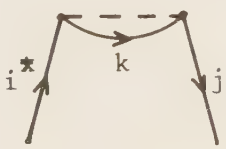


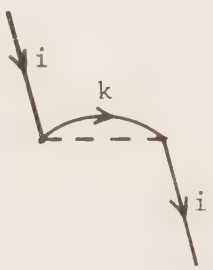


$\langle ik|j^*k\rangle$ $\qquad$ $\langle i^*k|i^*k\rangle = J_{i^*k}$ $\qquad$ $\langle ik|ik\rangle = J_{ik}$

- L'opérateur d'échange K_k est représenté par une coquille





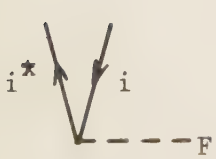


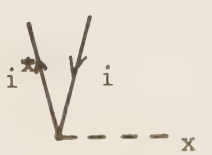
$-\langle ik|kj^*\rangle$ $\qquad$ $-\langle i^*k|kj\rangle$ $\qquad$ $-\langle ik/ki\rangle = -K_{ik}$ $\qquad$ $-\langle i^*k/ki^*\rangle = -K_{i^*k}$

Les opérateurs d'échange apparaissant avec un signe négatif, on multiplie par (-1) l'élément de matrice des diagrammes en coquille.

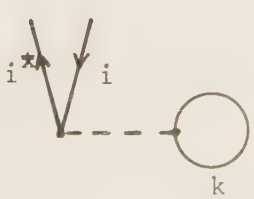
Dans la suite de ce travail on symbolise l'opérateur de FOCK monoélectronique par

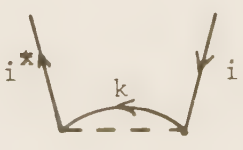
F ----------





$+ \sum_{k}^{occ} 2$

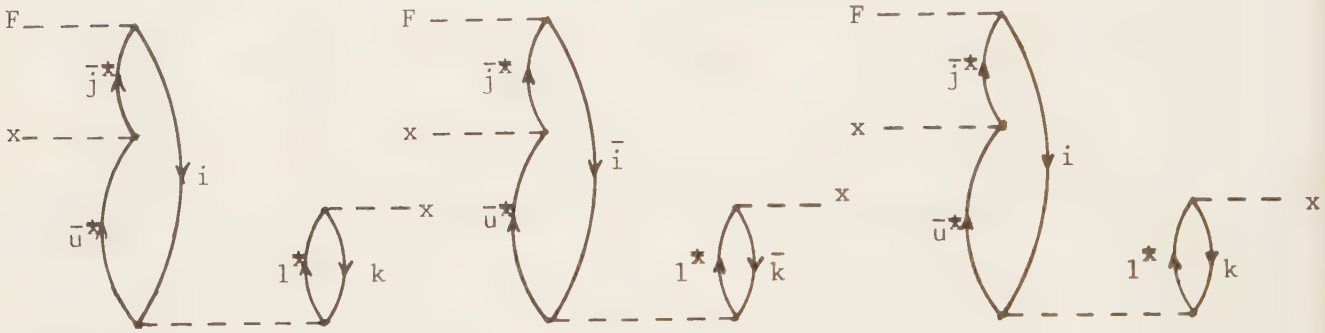




$\langle i|F|i^*\rangle = \langle i|h|i^*\rangle + \sum_{k}^{occ} 2\langle i|J_k|i^*\rangle - \langle i|K_k|i^*\rangle$

Spin des diagrammes

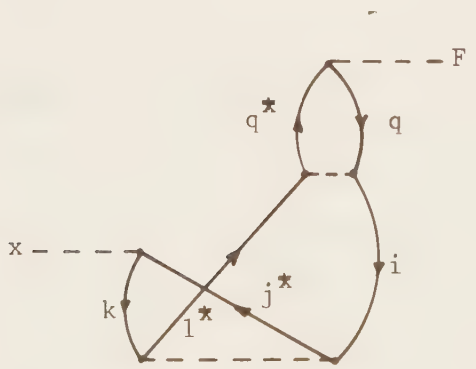
Aucun opérateur de la série de perturbation n'agit sur le spin des électrons. Dans ces conditions, toutes les lignes de propagation (trous ou particules) d'un même contour ont obligatoirement la même fonction de spin.



spin β spin α n'existent pas

Lecture des diagrammes

Compte tenu des définitions et règles précédentes, le diagramme ci-contre qui représente une contribution à l'énergie au quatrième ordre de perturbation (4 lignes d'interaction) se lit



$$\frac{\langle ki|l^*j^*\rangle\langle j^*|h|k\rangle\langle l^*q|q^*i\rangle\langle q^*|F|q\rangle}{(E_o-E_{ki\to l^*j^*})(E_o-E_{i\to j^*})(E_o-E_{q\to q^*})}$$

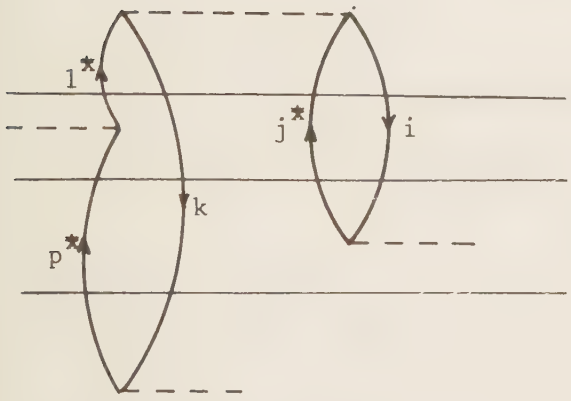
Il est positif du fait de deux changements de signe dûs au croisement des lignes de particules et à l'interaction trou-trou sur la troisième ligne d'interaction.

Première expression des différences d'énergies entre configurations

Il ne reste plus qu'à exprimer les différences d'énergies (E_0-E_I) qui apparaissent au dénominateur dans la série de perturbation.

Pour un opérateur H_o, somme d'opérateurs monoélectroniques, elles se lisent directement sur les diagrammes en prenant la différence des énergies des trous et des particules entre deux lignes d'interaction.

$$E - E_I = \sum_i^{\downarrow} e_i - \sum_{j*}^{\uparrow} e_{j*}$$



$$E_0-E_I = e_i + e_k - e_{j*} - e_{l*}$$

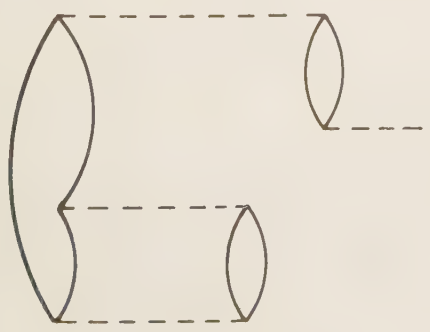
$$E_0-E_j = e_i + e_k - e_{j*} - e_{p*}$$

$$E_0 - E_K = e_k - e_{p*}$$

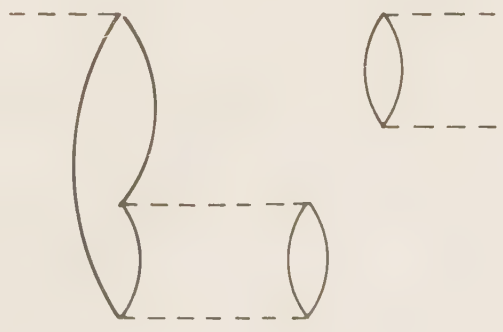
IV - CALCUL DIAGRAMMATIQUE DES ENERGIES DE PERTURBATION

Définition préliminaire

On appelle diagramme connexe un diagramme tel que l'on puisse le parcourir totalement en suivant des lignes de propagation ou d'interaction.



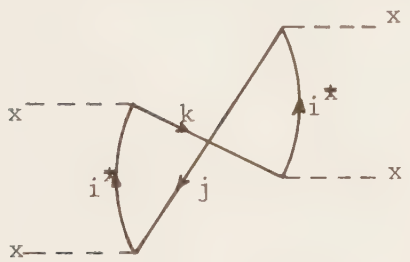
connexe



non connexe

Théorème

La correction d'ordre n à l'énergie est donnée par la somme des diagrammes de l'énergie connexes à n lignes d'interaction. Ces diagrammes peuvent même violer le principe de PAULI entre deux lignes d'interaction (Diagrammes E P V).



La configuration diexcitée $\begin{pmatrix} i^* & i^* \\ j & k \end{pmatrix}$

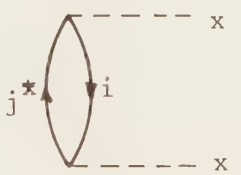
viole le principe de PAULI puisque deux particules sont dans le même état i^*.

Les diagrammes de ce type représentent les quantités $E^{(k)} < \psi^{(n-k)} \mid \psi^{(n-k)} >$ qui apparaissent à l'ordre n dans le développement de la série de perturbation.

Sommation infinie de diagrammes

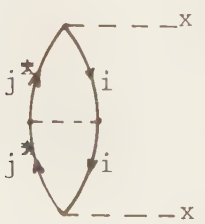
A partir d'un diagramme donné on peut construire une infinité de diagrammes en ajoutant simplement 1, 2, 3,...,n lignes d'interaction sans changer les lignes de propagation.

Par exemple, le diagramme de l'énergie du second ordre

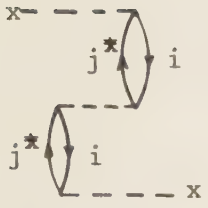


$$\frac{<i|h|j^*>^2}{e_i - e_{j^*}}$$

donne naissance au deux diagrammes du troisième ordre

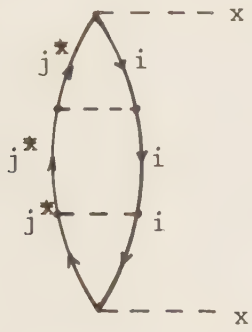


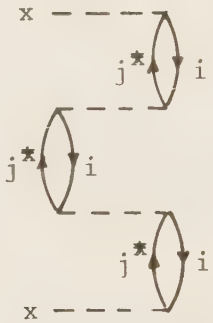
$$-\frac{<i|h|j^*>^2}{e_i - e_{j^*}} \cdot \frac{<ij^*|ij^*>}{e_i - e_{j^*}} = -\frac{<i|h|j^*>^2}{e_i - e_{j^*}} \cdot \frac{J_{ij^*}}{e_i - e_{j^*}}$$



$$\frac{\langle i|h|j^*\rangle^2}{e_i-e_{j^*}} \cdot \frac{\langle ij^*|j^*i\rangle}{e_i-e_{j^*}} = \frac{\langle i|h|j^*\rangle^2}{e_i-e_{j^*}} \cdot \frac{K_{ij^*}}{e_i-e_{j^*}}$$

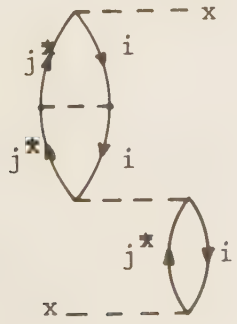
L'addition d'une ligne supplémentaire fournit quatre diagrammes ; deux sont des diagrammes simples qui ne contiennent que des interactions coulombiennes ou d'échange .

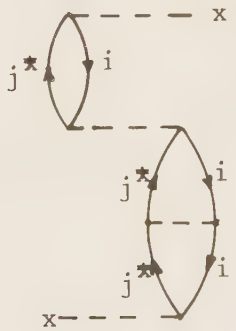




$$\frac{\langle i|h|j^*\rangle^2}{e_i-e_{j^*}} \cdot \frac{J^2_{ij^*}}{(e_i-e_{j^*})^2} \qquad \frac{\langle i|h|j^*\rangle^2}{e_i-e_{j^*}} \cdot \frac{K^2_{ij^*}}{(e_i-e_{j^*})^2}$$

Les deux autres diagrammes sont mixtes et apportent des produits d'interactions coulombienne et d'échange.





$$-\frac{\langle i|h|j^*\rangle^2}{e_i-e_{j^*}} \cdot \frac{J_{ij^*}}{e_i-e_{j^*}} \cdot \frac{K_{ij^*}}{e_i-e_{j^*}} \qquad -\frac{\langle i|h|j^*\rangle^2}{e_i-e_{j^*}} \cdot \frac{J_{ij^*}}{e_i-e_{j^*}} \cdot \frac{K_{ij^*}}{e_i-e_{j^*}}$$

La somme des corrections à l'énergie s'écrit aux différents ordres de perturbation

- ordre 2 : $$\frac{\langle i|h|j^*\rangle^2}{e_i - e_{j^*}}$$

- ordre 3 : $$\frac{\langle i|h|j^*\rangle^2}{e_i - e_{j^*}} - \frac{J_{ij^*} - K_{ij^*}}{e_i - e_{j^*}}$$

- ordre 4 : $$\frac{\langle i|h|j^*\rangle^2}{e_i - e_{j^*}} - \left[\frac{J_{ij^*} - K_{ij^*}}{e_i - e_{j^*}}\right]^2$$

A l'ordre n de perturbation, la somme des 2^n diagrammes que l'on obtient à partir du diagramme initial donne

ordre n : $$\frac{\langle i|h|j^*\rangle^2}{e_i - e_{j^*}} \left[-\frac{J_{ij^*} - K_{ij^*}}{e_i - e_{j^*}}\right]^{(n-2)}$$

La sommation infinie des corrections à l'énergie fait apparaître une série géométrique.

$$\frac{\langle i|h|j^*\rangle^2}{e_i - e_{j^*}} \left[1 + \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p \left(\frac{J_{ij^*} - K_{ij^*}}{e_i - e_{j^*}}\right)^p\right]$$

soit encore

$$\frac{\langle i|h|j^*\rangle^2}{e_i - e_{j^*}} \left[\frac{1}{1 + (J_{ij^*} - K_{ij^*})/(e_i - e_{j^*})}\right]$$

Finalement, on obtient l'expression

$$\frac{\langle i|h|j^*\rangle^2}{e_i - e_{j^*} + J_{ij^*} - K_{ij^*}}$$

On peut montrer par ailleurs que les intégrales J et K qui entrent au dénominateur représentent la différence

$$\langle O|V|O\rangle - \langle I|V|I\rangle$$

Le dénominateur qui s'exprime initialement par

$$\langle O|H_o|O\rangle - \langle I|H_o|I\rangle$$

devient après sommation infinie des diagrammes

$$\langle O|H_o|O\rangle - \langle I|H_o|I\rangle + \langle O|V|O\rangle - \langle I|V|I\rangle = \langle O|H_e|O\rangle - \langle I|H_e|I\rangle$$

Cette démonstration, simple dans le cas d'un couple trou-particule, est valable pour tous les types de diagrammes à tous les ordres de perturbation si l'on effectue les sommations infinies correspondant à tous les couples de lignes de propagation possibles.

Les éléments de matrice qui apparaissent au numérateur dans les formules de perturbation ne sont pas modifiés. Par contre, les dénominateurs représentent maintenant des différences d'énergies électroniques exactes et non plus des différences d'énergies orbitales. Le processus des sommations infinies de diagrammes correspond en fait à redéfinir l'hamiltonien approché dans le formalisme de EPSTEIN-NESBET (Chap. I - (16,17)).

Expression finale des différences d'énergies entre configurations

La différence d'énergie $\langle O|H_e|O\rangle - \langle I|H_e|I\rangle$ s'obtient directement à l'aide du diagramme en considérant tous les couples de ligne de propagation qui définissent la configuration excitée considérée.

$$\langle O|H_e|O\rangle - \langle I|H_e|I\rangle = \Sigma^{\downarrow}_{t} e_t - \Sigma^{\uparrow}_{p^*} e_{p^*}$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{p^* \neq s^*}^{\uparrow} \Sigma^{\uparrow}_{s^*} (J_{p^*s^*} - K_{p^*s^*}) - \frac{1}{2} \sum_{t \neq r}^{\downarrow} \Sigma^{\downarrow}_{r} (J_{tr} - K_{tr})$$

$$+ \Sigma^{\downarrow}_{t} \Sigma^{\uparrow}_{p^*} (J_{tp^*} - K_{tp^*})$$

où t,r sont des trous et p^*, s^* des particules.

APPENDICE 3

CALCUL DIAGRAMMATIQUE DES CORRECTIONS A L'ENERGIE

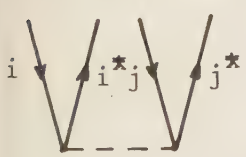
I - SIMPLIFICATIONS DUES AUX HYPOTHESES CNDO

On a vu précédemment que les seules intégrales moléculaires biélectroniques non nulles sont du type

$\langle i'j' | i''j'' \rangle$ avec $i', i'' = i$ ou i^*

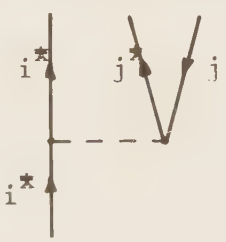
$j', j'' = j$ ou j^*

Du point de vue diagrammatique, la conséquence est immédiate.
Sur chaque noeud d'une intéraction biélectronique on doit avoir nécessairement deux orbitales moléculaires définies sur la même liaison chimique.

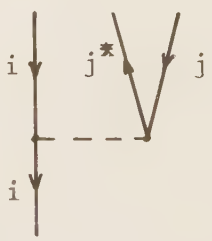


$\langle ij | i^*j^* \rangle$

$\langle ij^* | ij^* \rangle$

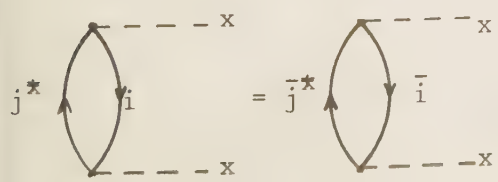


$\langle i^*j | i^*j^* \rangle$



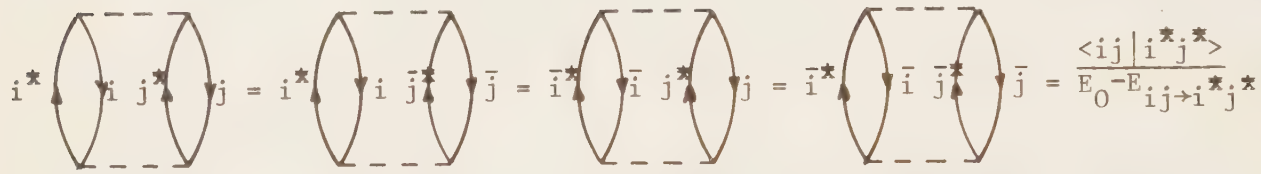
$\langle ij | ij^* \rangle$

Le fait que les spin orbitales associées à une même fonction d'espace possèdent la même énergie (à l'exception des orbitales définies sur le centre radicalaire) amène l'égalité des contributions à l'énergie dues aux diagrammes qui ne diffèrent que par la fonction de spin, ainsi

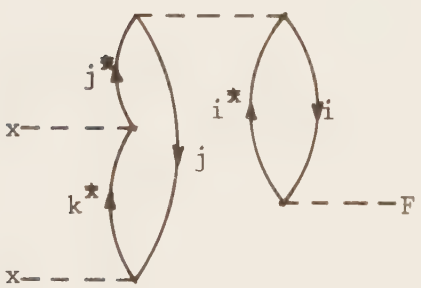


$$= \frac{\langle i | h | j^* \rangle^2}{E_0 - E_{ij^*}}$$

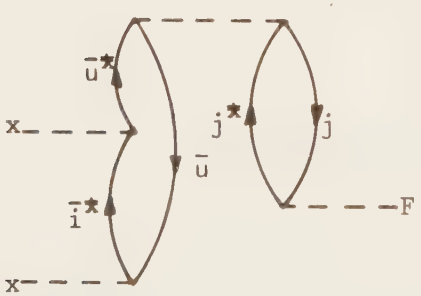
D'une façon générale, un diagramme qui ne contient pas d'orbitale appartenant au centre radicalaire donne une contribution à l'énergie qui est indépendante du spin.



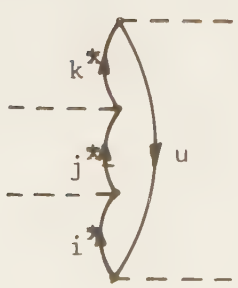
Si le diagramme possède N contours ne comportant ni u ni u^* on aura 2^N contributions égales du fait des différentes possibilités de spin. Ceci suppose que le spin sur l'un quelconque des contours puisse prendre indifféremment la valeur α ou β quelque soient les spin-orbitales sur les autres contours.



Ce diagramme fournit quatre contributions égales à l'énergie de perturbation au quatrième ordre pour $i \neq j$



Ce diagramme ne fournit que deux contributions égales à l'énergie de perturbation car le contour auquel appartiennent $\bar{u}$ et $\bar{u}^*$ ne peut avoir que le spin β (u^* est obligatoirement un trou)



Ce diagramme est le seul de son type puisque le diagramme associé de spin β fournit une énergie de perturbation différente car $e_u \neq e_{\bar{u}}$.

II - CONVENTIONS UTILISEES POUR L'ECRITURE DES ENERGIES DE PERTURBATION

Pour simplifier l'expression des différentes contributions à l'énergie de perturbation on utilise les notations suivantes :

$$v_{ii^*} = F_{ii^*}/D_{ii^*}$$

avec

$$F_{ii^*} = \langle i|h|i^*\rangle + \sum_{j\neq i,u,u^*} 2\langle ij|i^*j\rangle + \langle ii|i^*i\rangle + 2\langle iu|i^*u\rangle + \langle iu^*|i^*u^*\rangle$$

$$D_{ii^*} = e_i - e_{i^*} + J_{ii^*} - 2K_{ii^*}$$

$$v_{ij^*} = \langle i|h|j^*\rangle / D_{ij^*}$$

$$v_{ui^*} = \langle u|h|i^*\rangle / D_{ui^*}$$

$$v_{\bar{u}\bar{i}^*} = \langle u|h|i^*\rangle / D_{\bar{u}\bar{i}^*}$$

$$v_{u^*i^*} = \langle u^*|h|i^*\rangle / D_{u^*i^*}$$

$$v_{\bar{i}\bar{u}^*} = \langle i|h|u^*\rangle / D_{\bar{i}\bar{u}^*}$$

$$d_{ii^*} = \langle ii|i^*i^*\rangle / D_{i\bar{i}i^*\bar{i}^*}$$

$$d_{ij^*} = \langle ij|i^*j^*\rangle / D_{iji^*j^*}$$

$$d_{ui^*} = \langle ui|u^*i^*\rangle / D_{i\bar{u}i^*\bar{u}^*}$$

Les différences d'énergie qui interviennent en dénominateur représentent $E_0 - E_{(\text{trous}\rightarrow\text{particules})}$ et sont calculées à l'aide de la formule donnée à la fin de l'appendice 2.

Dans les radicaux nitroxydes et cétyles où la configuration fondamentale est représentéepar

$$\Phi_0 = A||1\bar{1} \ldots i\bar{i}\ j\bar{j} \ldots u\bar{u}u^*||$$

les lignes de trous portent les indices $i\bar{i}\ j\bar{j} \ldots u\bar{u}u^*$

les lignes de particules portent les indices $i^*\bar{i}^*\ j^*\bar{j}^*\ \bar{u}^*$

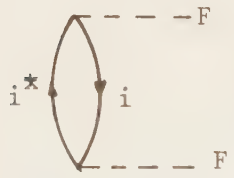
Par convention, les sommations sur les liaisons excluent les spin-orbitales u, $\bar{u}$ et u^*

$$\sum_i \equiv \sum_{i\neq u,\bar{u},u^*}$$

III - ENERGIE DU SECOND ORDRE

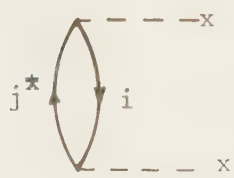
a) Φ_I est une configuration monoexcitée

- Polarisation d'une liaison



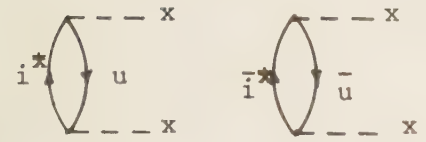
$$\sum_i 2v^2_{ii^*}.D_{ii^*} \qquad (1)$$

- Délocalisation entre deux liaisons

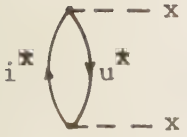


$$\sum_i \sum_{j\neq i} 2v^2_{ij^*}.D_{ij^*} \qquad (2)$$

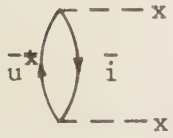
- Délocalisation impliquant le centre radicalaire



$$\sum_i (v^2_{ui^*} . D_{ui^*} + v^2_{\bar{u}\bar{i}^*} . D_{\bar{u}\bar{i}^*}) \qquad (3)$$

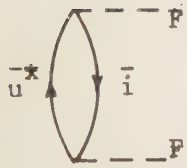


$$\sum_i v^2_{u^*i^*} D_{u^*i^*} \qquad (4)$$



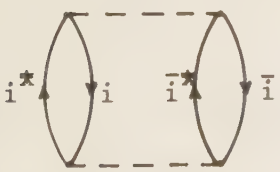
$$\sum_i v^2_{\bar{i}u^*} . D_{\bar{i}u^*} \qquad (5)$$

L'application du théorème de BRILLOUIN pour la détermination des polarités des orbitales du centre radicalaire entraîne l'annulation du diagramme ci-contre.



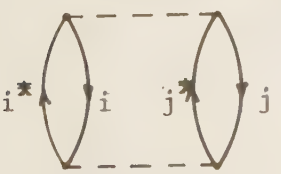
b) Φ_I est une configuration diexcitée.

- Correlation intra-liaison



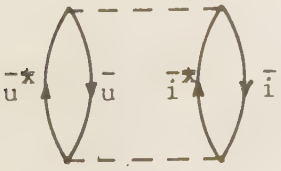
$$\sum_i d^2_{ii^*} \cdot D_{i\bar{i}i^*\bar{i}^*}$$

- Correlation inter-liaisons



$$\sum_i \sum_{j<i} 4\, d^2_{ij^*} . D_{iji^*j^*}$$

- Correlation impliquant le centre radicalaire

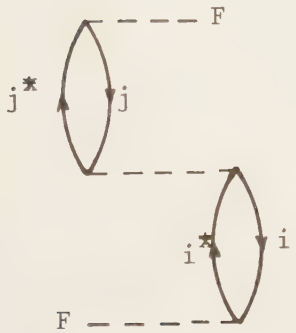


$$\sum_i 2\, d^2_{ui^*} . D_{i\bar{u}i^*\bar{u}^*}$$

IV - ENERGIE DU TROISIEME ORDRE

a) Φ_I et Φ_J sont des configurations monoexcitées.

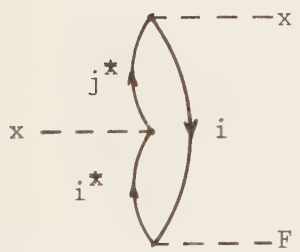
- Polarisation de deux liaisons



$$j \neq i : \sum_i \sum_{j\neq i} 4v_{ii^*}\langle ji^*|j^*i\rangle v_{jj^*} \qquad (6)$$

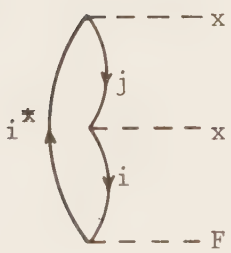
$j = i, \bar{i}$: compris dans la sommation infinie du diagramme de polarisation précédent $(-2K_{ii^*})$

- Polarisation / Délocalisation



$$j\neq i : 2 \sum_i \sum_{j\neq i} 2(\langle i^*|h|j^*\rangle v_{ii^*}v_{ij^*} - \langle j|h|i\rangle v_{ii^*}v_{ji^*}) \qquad (7)$$

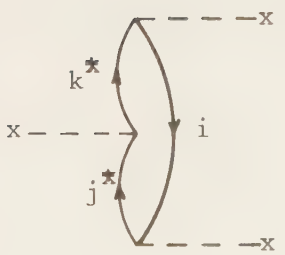
$$j = u, \bar{u} : -2 \sum_i \langle u|h|i\rangle v_{ii^*}(v_{ui^*}+v_{\bar{u}\bar{i}^*}) \qquad (8)$$



$$j = u^* : -2 \sum_i \langle u^*|h|i\rangle v_{ii^*}v_{u^*i^*} \qquad (9)$$

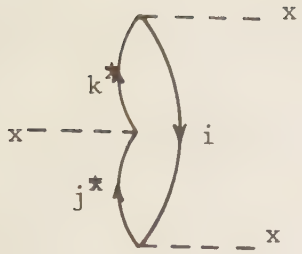
$$j = \bar{u}^* : 2 \sum_i \langle u^*|h|i^*\rangle v_{ii^*}v_{\bar{i}\bar{u}^*} \qquad (10)$$

- Délocalisation / Délocalisation



$$j,k\neq i : 2 \sum_i \sum_{j\neq i} \sum_{k<j} 2(\langle j^*|h|k^*\rangle v_{ij^*}v_{ik^*} - \langle k|h|j\rangle v_{ji^*}v_{ki^*}) \qquad (11)$$

$$j\neq i : -2 \sum_i \sum_{j\neq i} \langle u|h|i\rangle v_{ij^*}(v_{uj^*}+v_{\bar{u}\bar{j}^*}) \qquad (12)$$
$$k = u, \bar{u}$$



$$\underset{k=u^*}{:} -2 \sum_{i} \sum_{j\neq i} \langle u^*|h|i\rangle v_{ij^*}v_{u^*j^*} \qquad (13)$$

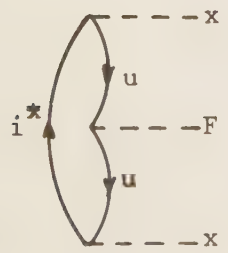
$$\underset{k=\bar{u}^*}{:} 2 \sum_{i} \sum_{j\neq i} \langle j^*|h|u^*\rangle v_{ij^*}v_{\bar{i}\bar{u}^*} \qquad (14)$$

$$\underset{i=u,\bar{u}}{:} \sum_{j} \sum_{k\neq j} \langle j^*|h|k^*\rangle (v_{uj^*}v_{uk^*}+v_{\bar{u}\bar{j}^*}v_{\bar{u}\bar{k}^*}) \qquad (15)$$

$$\underset{i=u^*}{:} \sum_{j} \sum_{k\neq j} \langle j^*|h|k^*\rangle v_{u^*j^*}v_{u^*k^*} \qquad (16)$$

$$\underset{j=\bar{u}^*}{:} - \sum_{i} \sum_{k\neq i} \langle k|h|i\rangle v_{\bar{i}\bar{u}^*}v_{\bar{k}\bar{u}^*} \qquad (17)$$

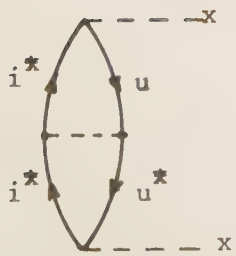
On doit ajouter deux nouveaux diagrammes



$$\langle u|F|u^*\rangle = \langle \bar{u}|F|\bar{u}^*\rangle - \langle uu^*|u^*u^*\rangle$$

$$= -\langle uu^*|u^*u^*\rangle$$

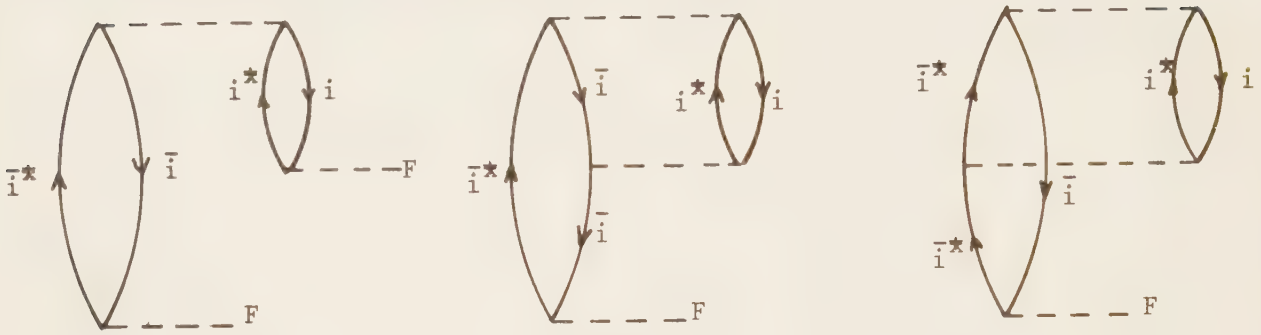
La contribution globale de ces diagrammes s'écrit



$$\sum_{i} (\langle uu^*|u^*u^*\rangle - \langle ui^*|u^*i^*\rangle) v_{ui^*}v_{u^*i^*} \qquad (18)$$

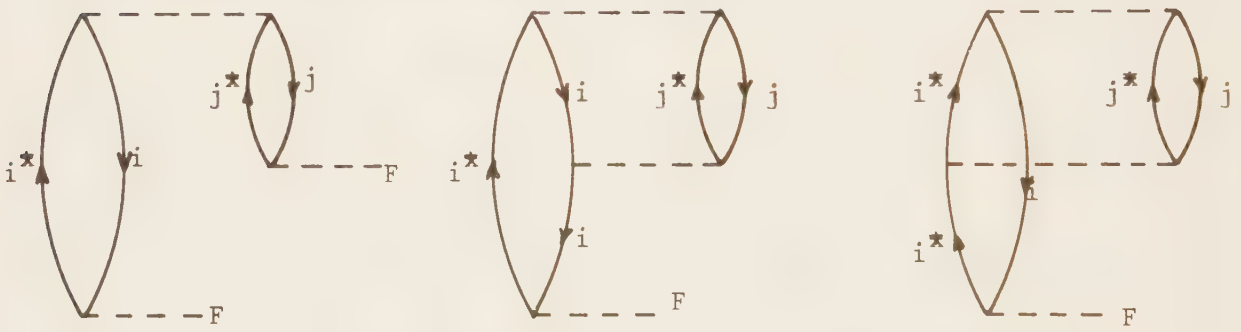
b) Φ_I est une configuration monoexcitée et Φ_J est diexcitée.

- Polarisation / Diexcitation d'une liaison



$$2 \sum_i 2\, v_{ii^*} d_{ii^*} (v_{ii^*} \cdot D_{ii^*} - \langle i^* i | ii \rangle + \langle i^* i^* | ii^* \rangle) \qquad (19)$$

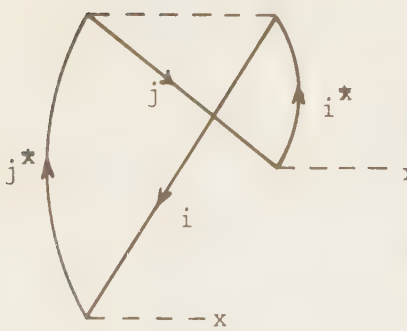
- Polarisation / Excitation de deux liaisons



$$j \neq i : 2 \sum_i \sum_{j \neq i} 4\, v_{ii^*} d_{ij^*} (v_{jj^*} D_{jj^*} - \langle ij | ij^* \rangle + \langle i^* j | i^* j^* \rangle) \qquad (20)$$

$$j = u : 2 \sum_i 2\, v_{ii^*} d_{ui^*} (\langle ui^* | u^* i^* \rangle - \langle ui | u^* i \rangle) \qquad (21)$$

- Délocalisation / Excitation de deux liaisons

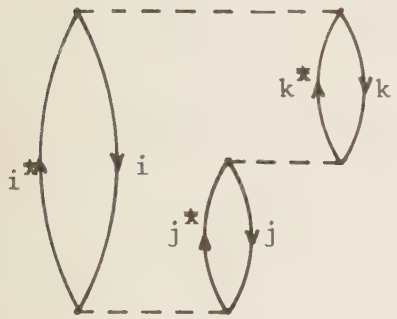


$$i \neq j : -2 \sum_i \sum_{j \neq i} 2\, v_{ij^*} d_{ij^*} \langle j | h | i^* \rangle \qquad (22)$$

$$j = u : -2 \sum_i (v_{\bar{u}\bar{i}^*} \langle i | h | u^* \rangle + v_{\bar{i}\bar{u}^*} \langle u | h | i^* \rangle) d_{ui^*} \qquad (23)$$

c) Φ_I et Φ_J sont des configurations diexcitées.

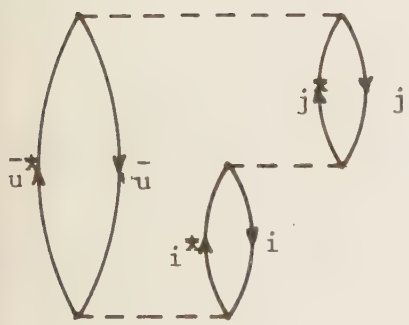
- Diexcitation inter-liaison/Diexcitation inter-liaison



$$i\neq j \;:\; 2 \sum_i \sum_{j\neq i} \sum_{k>j} 8\, d_{ij^*} d_{ik^*} \langle kj^* | k^* j\rangle \qquad (24)$$

$$k=\bar{j} \;:\; 2 \sum_i \sum_{j\neq i} 2\, d^2_{ij^*} \langle jj^* | j^* j\rangle \qquad (25)$$

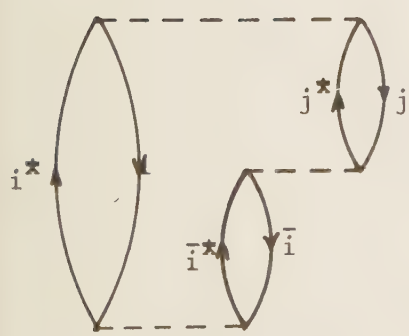
$$k=u \;:\; 2 \sum_i \sum_{j\neq i} 4\, d_{ij^*} d_{ui^*} \langle uj | u^* j^*\rangle \qquad (26)$$



$$i\neq j \;:\; \sum_i \sum_{j\neq i} 4\, d_{ui^*} d_{uj^*} \langle ji^* | j^* i\rangle \qquad (27)$$

$$j\neq\bar{i} \;:\; 2 \sum_i d^2_{ui^*} \langle ii^* | i^* i\rangle \qquad (28)$$

- Diexcitation intra-liaison/Diexcitation inter-liaison



$$i\neq j \;:\; 2 \sum_i \sum_{j\neq i} 4\, d_{ii^*} d_{ij^*} \langle ji^* | j^* i\rangle \qquad (29)$$

$$j=u \;:\; 2 \sum_i 2\, d_{ii^*} d_{ui^*} \langle ui^* | u^* i\rangle \qquad (30)$$

APPENDICE 4

BASES D'ORBITALES GAUSSIENNES ET PRINCIPE DE LA CONTRACTION MOLECULAIRE

Dans l'approximation LCAO on suppose que les orbitales moléculaires φ que l'on recherche sont des combinaisons linéaires de fonctions χ de forme analytique connue.

$$\varphi_i = \sum_p c_{pi} \chi_p$$

Les fonctions χ_p sont en général des "orbitales atomiques" caractéristiques des atomes qui constituent le système étudié.

Dans ce travail on a utilisé des bases d'orbitales atomiques de forme gaussienne ce qui entraîne une réduction considérable de la durée du calcul des intégrales. Elles sont obtenues en optimisant l'énergie totale de l'atome. Avec ce type de base, il faut au moins 6 à 7 fonctions pour représenter les orbitales s des atomes de la première ligne et 3 à 4 pour représenter les orbitales p.

Dans les calculs moléculaires on est obligé, pour des raisons techniques, de limiter la dimension du problème variationnel. On utilise à cet effet le procédé de contraction de la base atomique (1). Plusieurs fonctions gaussiennes d'exposants différents sont associées au même paramètre variationnel, contrairement au traitement non-contracté. Chacune de ces fonctions est affectée d'un coefficient de pondération convenablement choisi de façon à reproduire au mieux le calcul où tous les paramètres variationnels sont laissés libres. Les "coefficients de contraction" type sont tirés des calculs SCF des atomes.

Cependant, les meilleures orbitales moléculaires ne sont pas obtenues à partir des meilleures orbitales atomiques de l'atome libre. Comme il ne peut être question d'optimiser la base à chaque calcul moléculaire, on a gardé l'exposant orbital déterminé pour l'atome. On a corrigé en partie cette approximation en utilisant des coefficients de contraction adaptés à la molécule étudiée.

Pour déterminer cette "contraction moléculaire" on opère de la façon suivante :

1°) On effectue un calcul SCF où tous les coefficients variationnels sont laissés libres.

2°) On construit la fonction d'onde quasi-localisée équivalente par localisation des orbitales moléculaires occupées.

3°) On prend comme coefficients de contraction les coefficients des fonctions gaussiennes dans les orbitales moléculaires localisées qui impliquent l'atome considéré.

4°) On procède à la normalisation des fonctions contractées.

Les exposants orbitaux (2,3) et les coefficients provenant des contractions moléculaires sont donnés pour les trois molécules H_2NO, H_2CO^- et H_2CNO.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. CLEMENTI et D.R. DAVIS
J. Comp. Phys., 1, 223 (1966).

(2) E. CLEMENTI, J.M. ANDRE, M. Cl. ANDRE, D. KLINT et D. HAHN
Acta Phys. Acad. Sc. Hungaricae, 27, 493 (1969).

(3) B. ROOS et P. SIEGBAHN
"Polarisation Functions for First and Second Row Atoms in Gaussian-type MO-SCF Calculations"
Proceedings of the Seminar on Computational Problems in Quantum Chemistry, Strasbourg (1969).

Carbone

Type	Exposant orbital	Coefficients de contraction	
		H_2CNO	H_2CO^-
s	391.445	0.022097	0.022217
s	64.7358	0.132289	0.132954
s	16.2247	0.383191	0.384620
s	5.33460	0.458126	0.457101
s	2.00995	0.157307	0.156253
s	0.502323	1.0	1.0
s	0.155139	1.0	1.0
p	4.316130	0.202495	0.201890
p	0.873682	0.886085	0.886472
p	0.202860	1.0	1.0
d	0.63	1.0	1.0

Azote

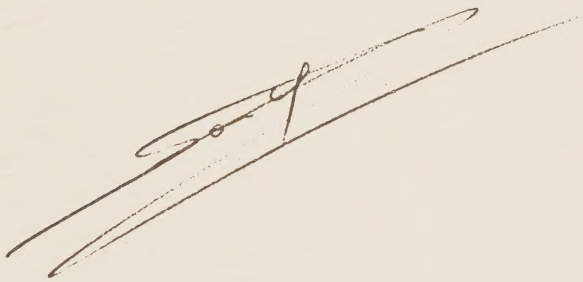
Type	Exposant orbital	Coefficients de contraction H_2NO	Coefficients de contraction H_2CNO
s	636.101		0.018235
s	105.386		0.108148
s	27.5167		0.324362
s	9.02708		0.477912
s	3.33086		0.221605
s	0.828625		1.0
s	0.243109		1.0
p	5.19829		0.232084
p	1.10716		0.862510
p	0.26175		1.0
d	0.95		1.0

Oxygène

Type	Exposant orbital	Coefficients de contraction		
		H_2NO	H_2CNO	H_2CO^-
s	1113.12	0.013224		0.013224
s	172.260	0.087649		0.087656
s	42.8008	0.296319		0.296334
s	13.3710	0.492135		0.492126
s	4.83970	0.258787		0.258776
s	1.07380	1.0		1.0
s	0.31690	1.0		1.0
p	6.92200	0.246907		0.260269
p	1.42610	0.855239		0.846036
p	0.32120	1.0		1.0
d	1.33	1.0		1.0

Hydrogène

Type	Exposant orbital	Coefficients de contraction		
		H_2NO	H_2CNO	H_2CO^-
s	4.500370	0.152437	0.126392	0.111123
s	0.681277	0.705309	0.648334	0.569408
s	0.151374	0.277341	0.364561	0.462879
p	0.80	1.0	1.0	1.0

Vu, et permis d'imprimer

Le Président de l'Université Scientifique et Médicale